

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-209186

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

(51)Int.Cl. C10M163/00

// (C10M163/00

C10M159:16

C10M135:22

C10M137:10

C10M133:06

C10M137:12

C10M129:38)

C10N 30:04

C10N 30:06

C10N 30:12

C10N 40:04

C10N 40:25

(21)Application number : 04-265540

(71)Applicant : ETHYL PETROLEUM ADDITIVES
LTD

(22)Date of filing : 09.09.1992

(72)Inventor : MACPHERSON IAN
SIEBERTH JOHN F

(30)Priority

Priority number : 91 91308198 Priority date : 09.09.1991 Priority country : EP

(54) OIL ADDITIVE CONCENTRATE AND LUBRICANT ENHANCED IN PERFORMANCE
CAPABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject concentrate comprising a Mannich base ashless dispersant, a sulfur-containing antiwear agent, a nitrogen and phosphorus-containing antiwear agent and the like and improving performance capacities of a base oil with lubricating viscosity containing animal, vegetable, mineral and synthetic oils.

CONSTITUTION: The objective concentrate is obtained by adding components comprising a Mannich base ashless dispersant (pref., a borated one) (A), a metal-free sulfur-containing antiwear and/or extreme pressure agent (B), a metal-free phosphorus and nitrogen-containing antiwear and/or extreme pressure agent (C) and an oily amine salt of a carboxylic acid to 20 wt.% (pref. 50 wt.%) diluent oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.10.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-209186

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵ C10M 163/00 // (C10M 163/00 159:16 135:22 137:10	識別記号 7419-4H	庁内整理番号 7419-4H	F I	技術表示箇所
B 7419-4H				

審査請求 未請求 請求項の数6(全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-265540	(71)出願人 591010099 エチル・ペトロリアム・アディティブズ・ リミテッド イギリス国パークシャー アールジー12 2ユーダブリュー・ブラックネル・ロンド ンロード(番地なし)
(22)出願日 平成4年(1992)9月9日	(72)発明者 イアン・マクファアソン イギリス・パークシャー エスエル6 0 エルデイ・メイドンヘッド・タブロー・コ ンウェイロード34
(31)優先権主張番号 91308198.0	(74)代理人 弁理士 小田島 平吉
(32)優先日 1991年9月9日	
(33)優先権主張国 イギリス(GB)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 増強された性能の油添加剤濃縮物および潤滑剤

(57)【要約】

【構成】 下記の油溶性添加剤成分類：

- a) マンニヒ塩基無灰分散剤、
- b) 金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および／または極圧剤、並びに
- c) 金属を含まない燐-含有および窒素-含有抗摩耗および／または極圧剤

のそれぞれの1種以上を含んでなる、添加剤濃縮物。

【効果】 本発明の添加剤濃縮物は、動物性、植物性、鉱物性および合成油類を含む潤滑粘度の基質油類の非常に改良された性能性質に寄与する能力を有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の油溶性添加剤成分類：

- a) マンニヒ塩基無灰分散剤、
- b) 金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および／または極圧剤、並びに
- c) 金属を含まない燐-含有および窒素-含有抗摩耗および／または極圧剤のそれぞれの1種以上を含んでなる、添加剤濃縮物。

【請求項2】 下記の油溶性添加剤成分類：

- a) マンニヒ塩基無灰分散剤、
 - b) 金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および／または極圧剤、
 - c) 金属を含まない燐-含有および窒素-含有抗摩耗および／または極圧剤、並びに
 - d) 油溶性のカルボン酸のアミン塩
- のそれぞれの1種以上を含んでなる、添加剤濃縮物。

【請求項3】 少なくとも1種の請求項1および2に記載の油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる、油性組成物。

【請求項4】 少なくとも1種の請求項1および2に記載の油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる油性組成物を、互いに近接して相対的に移動している金属表面用の潤滑剤としての用途を与えるかまたはそれとして使用することによる、互いに近接して相対的に移動している金属表面を潤滑化する方法。

【請求項5】 (i) 潤滑化を必要とする互いに近接している金属機械部品、および(ii) それのための潤滑剤としての少なくとも1種の請求項1および2に記載の油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる、装置。

【請求項6】 希釈油および少なくとも20重量%の添加剤成分を含んでおり、ここで該添加剤成分が少なくとも1種の油溶性のマンニヒ塩基無灰分散剤並びに

- (i) マンニヒ塩基分散剤中の窒素対硫黄-含有抗摩耗および／または極圧剤中の硫黄の質量比(重量/重量)が約0.0005:1-約0.5:1の範囲であるような割合の少なくとも1種の油溶性の金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および／または極圧剤、および／または
- (ii) マンニヒ塩基分散剤中の窒素対燐-含有抗摩耗および／または極圧剤中の燐の質量比(重量/重量)が約0.005:1-約5:1の範囲であるような割合の少なくとも1種の油溶性の金属を含まない燐-含有抗摩耗および／または極圧剤を含んでいる、添加剤濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、増強された性能性質を有する添加剤濃縮物および油性組成物(例えば潤滑油および機能油)に関するものである。

【0002】 これまでに、特に硫黄-含有抗摩耗および／または極圧添加剤、燐-含有抗摩耗および／または極

圧添加剤、並びに他の添加剤成分類を含有している多数の添加剤濃縮物が提唱されそして使用されている。そのような他の添加剤成分類の中には、酸性成分類、例えばカルボン酸類、ヒドロカルビル燐酸類、およびヒドロカルビルチオ燐酸類、塩基性成分類、例えばアミン類、並びに無灰分散剤、例えばホウ素化されたスクシンイミド類、がある。

【0003】 自動車ギアの品質はそれらの性能を多くの試験で評価することにより評価することができる。油の抗摩耗性、極圧性、酸化性、腐食性などの性質を評価するために使用できる多くの試験がある。

【0004】 米国石油協会、API、は良く知られている一連の作業表示を制定しており、これらの表示のそれぞれが個々の型の自動車作業に関するギア潤滑剤の性能条件を対照としている。API GL-5は、特に高速、衝撃負荷；高速、低トルク；および低速、高トルク条件下で操作することもあるハイポイドギアおよび他の自動車部品に関連しているそのような1種の表示等級である。API GL-5等級に対する潤滑剤の適合性を評価するためには、油はある種の性能試験に合格しなければならない。これらの試験の1種であるCRC L-60は、極端な酸化および熱条件をかけた時の潤滑剤の酸化安定性を試験するものである。

【0005】 API GL-5の一部ではないCRC L-60試験の別の一面は、試験を潤滑剤の沈着物生成特性を評価するためにも使用できることである。試験中にギア表面に沈着するスラジおよび／またはワニスを工業用工程により1-10の数値的等級として評価することができる。1の等級は非常に高いスラジおよび／またはワニスであるが、10はスラジまたはワニスがないことである。

【0006】 本発明は、一部では、良好な抗摩耗および／または極圧性能を与えることのできる添加剤系を使用してCRC L-60酸化安定性試験における沈着物の抑制に関するものである。従って、本発明の目的はこれらの条件を満たすことである。

【0007】 さらに、GL-4および／またはGL-5条件を満たすだけでなく以下で記されている遊星ギア試験で優れた結果を与えるような自動車ギア油に対する要望も存在している。

【0008】 さらに別の要望は、高い分散性および高い摩耗抵抗性を、潤滑剤、例えばクランクケース潤滑剤、ギア潤滑剤、手動式および自動式トランスミッション流体、油を基にした水圧流体、湿潤制動流体、および同様な潤滑剤、並びに機能流体に供する無灰または低灰潤滑剤添加剤パッケージに対するものである。

【0009】 さらに他の要望は、合成基質油中で良好に機能する自動車または工業用ギア油パッケージに対するものである。

【0010】 本発明の一態様に従うと、希釈油および複

数の添加剤成分類を含んでいる添加剤濃縮物が提供され、ここで該添加剤成分類は、少なくとも1種の油溶性のマンニツヒ塩基無灰分散剤、少なくとも1種の油溶性の金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、並びに少なくとも1種の油溶性の金属を含まない燐-含有および窒素-含有抗摩耗および/または極圧剤を含んでいる。好適には、使用されるマンニツヒ塩基はホウ素化されたマンニツヒ塩基無灰分散剤を含んでいるかまたはそれからなっている。

【0011】本発明の別の態様は、希釈油および少なくとも20重量%の、そして好適には少なくとも50重量%の、添加剤成分を含んでいる添加剤濃縮物の提供を包括しており、ここで該添加剤成分は少なくとも1種の油溶性のマンニツヒ塩基無灰分散剤（好適にはホウ素化されたマンニツヒ塩基無灰分散剤）並びにマンニツヒ塩基分散剤中の窒素対硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤中の硫黄の質量比（重量/重量）が約0.0005：1—約0.5：1の範囲、そして好適には約0.003：1—約0.2：1の範囲、であるような割合の少なくとも1種の油溶性の金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤を含んでいる。

【0012】本発明のさらに別の態様は、希釈油および少なくとも20重量%の、そして好適には少なくとも50重量%の、添加剤成分を含んでいる添加剤濃縮物を包括しており、ここで該添加剤成分は少なくとも1種の油溶性のマンニツヒ塩基無灰分散剤（好適にはホウ素化されたマンニツヒ塩基無灰分散剤）並びにマンニツヒ塩基分散剤中の窒素対金属を含まない燐-含有抗摩耗および/または極圧剤中の燐の質量比（重量/重量）が約0.005：1—約5：1の範囲、そして好適には約0.01：1—約2：1の範囲、であるような割合の少なくとも1種の油溶性の金属を含まない燐-含有抗摩耗および/または極圧剤を含んでいる。

【0013】別の好適態様では、上記の添加剤濃縮物はさらに少なくとも1種の油溶性の抗乳化剤も含有している。

【0014】さらに他の好適態様では、上記の添加剤濃縮物はさらに少なくとも1種の油溶性の硫黄を含まないヒドロカルビル燐酸のアミン塩も含有している。

【0015】本発明の他の好適態様は、下記の方法により測定された時に該濃縮物のpHが3—10の範囲にそしてより好適には6—8の範囲に入るような上記型の添加剤濃縮物の提供も包括している。厳密な意味では、そのような濃縮物は、それらが本質的に種々の有機化合物の一般的には油中の、典型的には炭化水素油中の、溶液からなっている限り、従来のpHを有していない。それにもかかわらず、そのような濃縮物の試料をメタノールおよびトルエンの混合物中に溶解させる時には、試料を水性系中で使用されている型の一般的pH探針を用いて評価することができる。これは組成物中に存在している

塩基性および酸性物質の相対的割合の有用な測定値を与える。そのようなpH測定を行うための詳細な工程は以下に示されている。

【0016】特に好適な態様では、前記の添加剤濃縮物はさらに少なくとも1種の油溶性のカルボン酸のアミン塩類、および任意に遊離アミン、も含んでいる。

【0017】主割合の少なくとも1種の潤滑粘度の油および少量の上記の種々の添加剤組み合わせを含んでなる潤滑剤組成物も本発明により提供される。

【0018】本発明のさらに別の特に好適な態様は下記のものである：

A) 下記の油溶性添加剤成分類：

a) マンニツヒ塩基無灰分散剤、好適にはホウ素化されたマンニツヒ塩基無灰分散剤、

b) 金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、

c) 金属を含まない燐-含有および窒素-含有抗摩耗および/または極圧剤、

d) カルボン酸のアミン塩、並びに

e) 任意に、遊離アミン

のそれぞれの1種以上を含んでなる、添加剤濃縮物。使用時には、遊離アミンは好適には下記の方法に従い測定された時の濃縮物のpHを6—8の範囲にさせるのに十分な量で使用される。

【0019】B) さらに少なくとも1種の油溶性のジチオ燐酸のトリヒドロカルビルエステルも含んでいる、

A) の如き濃縮物。

【0020】C) さらに少なくとも1種の油溶性の抗乳化剤も含んでいる、A) またはB) の如き濃縮物。

【0021】D) さらに少なくとも1種の油溶性の銅腐食抑制剤も含んでいる、A) —C) のいずれかの如き濃縮物。

【0022】E) 成分c) が(i) 少なくとも1種の油溶性の式

【0023】

【化1】 $(HX^1)(HX^2)(HX^3)PX^4$

【式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、独立して、酸素または硫黄原子であり、そして最も好適にはそれらの少なくとも3個が酸素原子である】を有する燐酸もしくはチオ燐酸のモノヒドロカルビルおよび/もしくはジヒドロカルビルエステルのアミン塩、(ii) 燐チオン酸のヒドロキシ置換されたトリエステルを無機燐酸、酸化燐またはハロゲン化燐と反応させて酸性中間生成物を製造し、そして該酸性中間生成物の少なくとも実質的部分を少なくとも1種のアミンもしくはヒドロキシアミンを用いて中和することにより製造された少なくとも1種の油溶性の燐-および窒素-含有組成物、または(iii) 少なくとも1種の油溶性のヒドロキシ置換されたホスフェタンもしくはヒドロキシチオホスフェタンのアミン塩（時には「ホスフェタン類」または「チオホスフェタ

10

20

30

40

50

ン類」と称されている)、或いは(i)、(ii)および(iii)のいずれかの2種または3種全部の組み合わせを含んでいる、A) - D)のいずれかの如き濃縮物。

【0024】F)成分b)が少なくとも1種の硫化されたオレフィンを含んでいる、A) - E)のいずれかの如き濃縮物。

【0025】G)成分c)が(i)1種以上の、燐酸のモノ-もしくはジヒドロカルビルエステルのモノアルキルまたはモノアルケニルモノアミン塩類、および(ii)1種以上の、少なくとも1種のモノチオ燐酸のモノ-もしくはジヒドロカルビルエステルのモノアルキルまたはモノアルケニルモノアミン塩類を含んでいる、A) - F)のいずれかの如き濃縮物。

【0026】H)成分d)が1種以上の、少なくとも1種のアルカンまたはアルケン酸のモノアルキルまたはモノアルケニルモノアミン塩類を含んでいる、A - G)のいずれかの如き濃縮物。

【0027】I)成分e)が1種以上のモノアルキルまたはモノアルケニルモノアミン類を含んでいる、A) - H)のいずれかの如き濃縮物。

【0028】J)(i)成分a)が約1モル割合の長鎖炭化水素-置換されたフェノールを約1-2.5モルのホルムアルデヒドおよび約0.5-2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させそして生じた縮合生成物をホウ素化することにより製造された少なくとも1種のホウ素化されたマンニッ塩基無灰分散剤を含んでおり、

(ii)成分b)が硫化されたイソブチレンを含んでおり、(iii)成分c)の燐酸のエステルおよびモノチオ燐酸のエステルがアルキル基が同一もしくは異なってもよくそしてそれぞれが4-12個の範囲の炭素原子を含有しているアルキルエステル類を含んでおり、(iv)成分c)、d)、およびe)がC₁₂-C₁₈ターシャリーアルキル第一級モノアミン類を含んでおり、そして(v)成分d)の酸がオレイン酸を含んでいる、A) - I)のいずれかの如き濃縮物。

【0029】K)下記の方法に従い測定された時に濃縮物のpHが4-10の範囲である、A) - J)のいずれかの如き濃縮物。

【0030】L)少なくとも1種のA) - K)のいずれかに従う油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる、油性組成物。

【0031】M)少なくとも1種のA) - K)のいずれかに従う油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる油性組成物を、互いに近接して相対的に移動している金属表面用の潤滑剤としての用途を与えるかまたはそのために使用することによる、互いに近接して相対的に移動している金属表面を潤滑化する方法。

【0032】N)(i)例えば操作中の機械的エネルギーを伝達させる少なくとも2個の相互作用性金属製ギア

を含んでいる装置の如き潤滑化を必要とする互いに近接している金属機械部品、および(ii)そのための潤滑剤としての少なくとも1種のA) - K)のいずれかに従う油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる、装置。

【0033】好適には、本発明の完成潤滑剤組成物は無灰または低灰組成物であり、すなわちそれらは100万重量部の基質油当たり多くとも100重量部(ppm)の1種以上の添加剤成分として加えられている金属、好適には50ppm以下の金属、そして最も好適には0-多くとも25ppmの1種以上の添加剤成分として加えられている金属、を含有している。従って、本発明の添加剤濃縮物は、1種以上の金属-含有成分類(例えばジヒドロカルビルジチオ燐酸亜鉛および/または金属洗剤)が内部に含まれているなら、基質油中で選択されるまたは推奨される投与量水準で使用される時の添加剤濃縮物が多くとも100ppmの、好適には多くとも50ppmの、そしてより好適には多くとも25ppmの、加えられている金属を有する完成潤滑剤を生成するような方法で、好適に調節されている。加えられる金属の含有量が0の組成物が特に最も好適である。これに関しては、ホウ素または燐は金属でないため金属含有量に対するこれらの限度に関与しない。従って、ホウ素および/または燐成分類は使用中に残っていることができるという単なる事実は金属含有量に対するこれらの好適限度とは関係ない。

【0034】本発明の添加剤濃縮物は、動物性、植物性、鉱物性および合成油類を含む潤滑粘度の基質油類の非常に改良された性能性質に寄与する能力を有している。例えば、種々のAPI GL-5試験工程にかけられた時に、本発明の潤滑剤組成物中では相当改良された性質、例えば標準CRC L-42試験で見られるような極圧性質の増加、標準CRC L-33試験で見られるような抗錆性能の改良、および/または標準CRC L-60試験で見られるような清浄なギア、が得られる。実際に、本発明の特に好適な組成物はAPI GL-5試験工程の全ての条件を満たすものである。さらに、本発明の特に好適な組成物は平型ギアのシステムが可変性の非常に重い負荷下で駆動されるような遊星平ギア試験においても優れた性能を示す。潤滑流体はシステムの周りをポンプにより循環されており、そして95℃-130℃の間に保たれている。潤滑流体の試料を定期的に採取しそして鉄含有量に関して分析する。油中の高い鉄水準によりまたはギア歯の破壊により過度の摩耗が記録された時に、試験を終了させる。

【0035】本発明のさらに別の特徴は、好適な添加剤組み合わせ物は合成潤滑剤と配合された時でさえ、これまでにはめったに得られなかった結果である優れた(例えばGL-5)性能性質を示すことができることである。

【0036】断らない限り、本発明を特別に同定された試験工程に合格する生成物に限定しようとするものではなくそして実際に限定すべきでないということは理解および認識されよう。

【0037】本発明のこれらのおよび他の特徴、利点並びに態様は以下の記載および添付されている特許請求の範囲からさらに明白となるであろう。

【0038】マンニツヒ塩基分散剤

良く知られている如く、マンニツヒ塩基分散剤は長鎖炭化水素一置換されたフェノールを1種以上の脂肪族アルデヒド類、一般的にはホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド先駆体、および1種以上のポリアミン類、一般的には1種以上のポリアルキレンポリアミン類と縮合させることにより製造される。本発明の実施において使用するためには、生じたマンニツヒ塩基は好適には（しかし必ずしも必要ではないが）例えばホウ酸、ホウ素エステル、酸化ホウ素、ホウ酸の塩などの如き適当なホウ素化合物との反応によりホウ素化されている（時には「ホウ酸化される」と称されている）。

【0039】多くの場合にはホウ素化されたマンニツヒ塩基分散剤を含んでいるマンニツヒ縮合生成物類の例、並びにそれらの製造方法は下記の米国特許中に記載されている：2,459,112、2,962,442、2,984,550、3,036,003、3,166,516、3,236,770、3,368,972、3,413,347、3,442,808、3,448,047、3,454,497、3,459,661、3,493,520、3,539,633、3,558,743、3,586,629、3,591,598、3,600,372、3,634,515、3,649,229、3,697,574、3,703,536、3,704,308、3,725,277、3,725,480、3,726,882、3,736,357、3,751,365、3,756,953、3,793,202、3,798,165、3,798,247、3,803,039、3,872,019、3,904,595、3,957,746、3,980,569、3,985,802、4,006,089、4,011,380、4,025,451、4,058,468、4,083,699、4,090,854、4,354,950、および4,485,023。

【0040】マンニツヒポリアミン分散剤のポリアミン基は、構造-NH-の基を含有しておりここで窒素の2個の残りの原子価は該窒素原子と結合されている水素、アミノ、または有機基により満たされていることにより特徴づけられているようなポリアミン化合物から誘導される。これらの化合物には、脂肪族、芳香族、複素環式および炭素環式のポリアミン類が含まれる。マンニツヒポリアミン分散剤中の油性ヒドロカルビル基源は、既知の工程に従うヒドロキシ芳香族化合物とヒドロカルビル供与剤または炭化水素源との反応生成物を含むヒドロカルビル一置換されたヒドロキシ芳香族化合物であ

る。ヒドロカルビル置換基はヒドロキシ芳香族化合物に対して実質的な油性を与え、そして好適には実質的に脂肪族性質である。一般的には、ヒドロカルビル置換基は炭素数が少なくとも約40のポリオレフィンから誘導される。炭化水素源は、ヒドロカルビル基を油性にさせる懸垂基を実質的に含んでいてはならない。許容可能な置換基の例は、ハライド、ヒドロキシ、エーテル、カルボキシ、エステル、アミド、ニトロおよびシアノである。しかしながら、これらの置換基は好適には約10重量%以下の炭化水素源を含んでいる。

【0041】マンニツヒポリアミン分散剤の製造用の好適な炭化水素源は、適当な石油留分からまたはオレフィン重合体から、好適には炭素数が2-約30のモノオレフィンの重合体から、誘導されるものである。炭化水素源は、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、1-オクテン、1-メチルシクロヘキサン、2-ブテンおよび3-ペンテンの如きオレフィン類の重合体から誘導される。そのようなオレフィン類と例えばスチレンの如き他の重合可能なオレフィン系物質との共重合体も有用である。一般的には、これらの共重合体は重量基準で少なくとも80%のそして好適には約95%の油性を保つための脂肪族モノオレフィン類から誘導される単位を含有している。炭化水素源は一般的には分散剤に実質的な油性を与えるために少なくとも約40個のそして好適には少なくとも約50個の炭素原子を含有している。約600-5,000の間の数平均分子量を有するオレフィン重合体が易反応性および低価格の理由のために好適である。しかしながら、それより高い分子量の重合体を使用することもできる。特に適している炭化水素源はイソブチレン重合体である。

【0042】マンニツヒポリアミン分散剤は一般的には、ヒドロカルビル一置換されたヒドロキシ芳香族化合物をアルデヒドおよびポリアミンと反応させることにより、製造される。アルデヒドは典型的には炭素数が1-7の脂肪族アルデヒドであり、そしてほとんどの場合にはホルムアルデヒドまたはそこからホルムアルデヒドが反応中に誘導される例えばホルマリンもしくはポリホルムアルデヒドの如き化合物である。典型的には、置換されたヒドロキシ芳香族化合物を1モルの置換されたヒドロキシ芳香族化合物当たり約0.1-約10モルのポリアミンおよび約0.1-約10モルのアルデヒドと接触させる。反応物類を混合しそして約80℃以上の温度に加熱して反応を開始させる。好適には、反応は約100-約250℃の温度において実施される。生じたマンニツヒ生成物は、芳香族化合物とポリアミンの間の優勢なベンジルアミン結合を有している。反応は、粘度、温度、および反応速度の調節を容易にするために、不活性希釈剤、例えば鉱油、ベンゼン、トルエン、ナフサ、リグロイン、または他の不活性溶媒中で実施することができる。

【0043】マンニヒポリアミン分散剤の製造における使用に適しているポリアミン類にはメチレンポリアミン類、エチレンポリアミン類、プロピレンポリアミン類、ブチレンポリアミン類、ペンチレンポリアミン類、ヘキシレンポリアミン類およびヘプチレンポリアミン類が包含されるが、それらに限定されるものではない。該アミン類の高級同族体類および関連アミノアルキル置換されたピペラジン類も有用である。該ポリアミン類の個々の例には、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、プロピレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジ(ヘプタメチレン)トリアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、2-ヘプチル-3-(2-アミノプロピル)イミダゾリン、1,3-ビス(2-アミノエチル)イミダゾリン、1-(2-アミノプロピル)ピペラジン、1,4-ビス(2-アミノエチル)ピペラジンおよび2-メチル-1-(2-アミノプロピル)ピペラジンが包含される。2種以上の上記のアミン類を縮合させることにより得られる高級同族体類およびポリオキシアルキレンポリアミン類も有用である。

【0044】最も好適なアミン類は、式

【0045】

【化2】 $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$

〔式中、 n は1-約10の整数である〕により記載することのできるエチレンポリアミン類である。これらには、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが包含され、 n が混合物の平均値である場合のこれらの混合物も含まれる。商業的に入手可能なエチレンポリアミン混合物は一般的には少量の分枝鎖状の種類および環式の種類、例えばN-アミノエチルピペラジン、N,N'-ビス(アミノエチル)ピペラジン、N,N'-ビス(ピペラジニル)エタン、並びに同様な化合物、を含有している。好適な商業的混合物はジエチレントリアミンからペンタエチレンヘキサミンに対応する範囲に入るほぼ全部の組成を有しており、全部でテトラエチレンペンタミンの構成に一般的に対応している混合物が最も好適である。ポリアルキレンポリアミン類の製造方法は既知でありそして文献中に報告されている。例えば、米国特許番号4,827,037、および4,983,736、並びにヨーロッパ特許公告番号412,611、412,612、412,613、412,614、および412,615、並びにそこに引用されている参考文献を参照のこと。

【0046】例が以上で示されているポリアルキレンポリアミン類が価格および有効性の理由からマンニヒポリアミン分散剤の製造において特に有用である。そのようなポリアミン類は、標題「ジアミン類および高級アミ

ン類(Diamines and Higher Amines)」、カーク-オスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー(Encyclopedia of Chemical Technology)、第2版、7巻、22-39頁に詳細に記載されている。それらは最も簡便にはエチレンジアミンと例えばアンモニアの如き開環試薬との反応により製造される。これらの反応は、例えばピペラジン類の如き環式縮合生成物を含んでいる幾分複雑な混合物を製造する。それらの入手し易さの理由から、これらの混合物がマンニヒポリアミン分散剤の製造において特に有用である。しかしながら、純粋なポリアルキレンポリアミン類の使用によっても満足

【0047】窒素原子上に1個以上のヒドロキシアルキル置換基を有するアルキレンジアミン類およびポリアルキレンポリアミン類もマンニヒポリアミン分散剤の製造において有用である。これらの物質は典型的には対応するポリアミンと例えば酸化エチレンまたは酸化プロピレンの如きエポキシドとの反応により得られる。好適なヒドロキシアルキル置換されたジアミン類およびポリアミン類は、ヒドロキシアルキル基が約10個より少ない炭素原子を有するものである。適当なヒドロキシアルキル置換されたジアミン類およびポリアミン類の代表例にはN-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、モノ(ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン、ジ(ヒドロキシプロピル)テトラエチレンペンタミンおよびN-(4-ヒドロキシブチル)テトラメチレンジアミンが包含されるが、それらに限定されるものではない。上記のヒドロキシアルキル置換されたジアミン類およびポリアミン類をアミン基を介してまたはエーテル基を介して縮合させることにより得られる高級同族体も有用である。

【0048】例えば米国特許番号5,034,018中に記載されているものの如きアミド-アミン付加物も本発明の実施において使用されるマンニヒ塩基分散剤の製造において使用することができる。

【0049】一般的なホルムアルデヒド生成試薬がマンニヒポリアミン分散剤の製造用に有用である。そのようなホルムアルデヒド生成試薬の例は、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、トリオキシメチレン、水性ホルマリンおよび気体状ホルムアルデヒドである。使用できる他のアルデヒド類には、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、パレルアルデヒド、ヘキサナール、ヘプタナール、および2種以上のこれらのものの混合物が包含される。

【0050】ホウ素化されたマンニヒ塩基無灰分散剤の典型的な工程は、1種以上のそのような分散剤をホウ素含有組成物を生成する条件下で少なくとも1種のホウ素化合物と共に加熱することを含んでいる。本発明の組成物中で使用するのに適しているホウ素化された無灰

分散剤の製造において有用な適当なホウ素の化合物には、例えば、ホウ酸類、酸化ホウ素類、ホウ素エステル類、およびホウ酸類のアミンまたはアンモニウム塩類が包含される。例示用化合物には、ホウ酸（時にはオルトホウ酸とも称されている）、ボロン酸(boronic acid)、テトラホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸、該酸類のエステル類、例えば炭素数が20までもしくはそれ以上のアルコール類またはポリオール類（例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、プロパノール、ブタノール類、ペンタノール類、ヘキサノール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、など）とのモノー、ジー、およびトリー有機エステル類、酸化ホウ素類、例えば酸化ホウ酸(boric oxide)および酸化ホウ素水和物、並びにアンモニウム塩類、例えばホウ酸アンモニウム、ピロホウ酸アンモニウムなどが包含される。ハロゲン化ホウ素類、例えば三弗化ホウ素、三塩化ホウ素など、も使用できるが、それらはハロゲン原子をホウ素化された分散剤中に加える傾向があり、その特徴は環境、毒性および保護の観点から有害であるため、それらは望ましくない。アミンボラン付加化合物類およびヒドロカルビルボラン類も使用できるが、それらは比較的高価である傾向がある。好適なボラン試薬はホウ酸、 H_3BO_3 、である。

【0051】本発明における使用のために最も好適なマンニヒ塩基分散剤は、約1モル割合の長鎖炭化水素—置換されたフェノールを約1—2.5モルのホルムアルデヒドおよび約0.5—2モルのポリアルキレンポリアミンと縮合させ、そして生じた縮合生成物をホウ素化することにより製造されたホウ素化されたマンニヒ塩基無灰分散剤である。

【0052】硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤種々の油溶性の金属を含まない硫黄—含有抗摩耗および／または極圧添加剤を本発明の実施において使用することができる。例には、ジヒドロカルビルポリスルフィド類の範疇では、硫化されたオレフィン類、天然および合成の両方の源の硫化された脂肪酸エステル類、トリチオン類、硫化されたチエニル誘導体類、硫化されたテルペン類、硫化された C_2-C_{30} モノオレフィン類のオリゴマー類、並びに硫化されたディエルス—アルダー付加物、例えば米国再審査特許Re 27,331中に開示されているもの、が包含される。個々の例には、分子量が1,100の硫化されたポリイソブテン、硫化されたイソブチレン、硫化されたジイソブチレン、硫化されたトリイソブチレン、ジシクロヘキシルポリスルフィド、ジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジノニルポリスルフィド、並びにジターシャリー—ブチルポリスルフィドの混合物、例えばジターシャリー—ブチルトリスルフィド、ジターシャリー—ブチルテトラスルフィドおよびジターシャリー—ブチルペンタスルフィドの混合物、が特に包含される。そのような範疇の硫黄—含

有抗摩耗および／または極圧剤の組み合わせ、例えば硫化されたイソブチレンおよびジターシャリー—ブチルトリスルフィドの組み合わせ、硫化されたイソブチレンおよびジノニルトリスルフィドの組み合わせ、硫化されたトル油およびジベンジルポリスルフィドの組み合わせなど、を使用することもできる。

【0053】硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤の一つの型は、油溶性の活性な硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤である。一般的に述べると、これらは2個以上の硫黄原子の結合（例えば、 $-S-S-$ 、 $-S-S-S-$ 、 $-S-S-S-S-$ 、 $-S-S-S-S-S-$ など）を有する物質である。

【0054】硫黄—含有物質が活性な硫黄—含有物質であるかどうかを測定するためには、下記の如くして実施される銅片腐食試験が使用される：約 70×15 mmで且つ厚さが約1.25 mmの銅片をスチールウール（0000等級）の使用により清浄化し、ヘプタンおよび次にアセトンで洗浄し、乾燥し、そして最も近い0.1 mgまで重量測定した。清浄化された片を試験管内に入れ、そして処理しようとする組成物で完全に覆い、そして系を油浴により125℃に加熱した。系を125℃に保ちながら、銅片を試験管から取り出し、ヘプタンおよび次にアセトンですすいだ。乾燥させた片を次にアセトンで湿らされている紙タオルでこすって銅腐食により生じた表面フレークを除去した。片を次に空気—乾燥し、そして最も近い0.1 mgまで重量測定した。最初の銅片と試験後の片との間の重量差が、試験条件下で銅が腐食された程度を表している。従って、重量差が大きくなればなるほど、銅腐食は大きく、従って硫黄化合物はより活性である。片の重量損失が30ミリグラム以上であるなら、硫黄—含有剤は「活性」と考えられる。

【0055】本発明の実施において使用するのに適している硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤の他の型は、「非—活性」硫黄—含有添加剤からなっている。これらは上記の銅片腐食試験にかけられた時に30ミリグラム以下の重量損失を与える物質である。この範疇に入る物質の例には、アングラモル33添加剤（ザ・ラブリゾル・コーポレーションの硫化されたイソブチレン生成物）、蒸留されたジターシャリー—ブチルトリスルフィドなどが包含される。

【0056】硫化水素の毒性の理由のために、本発明の実施においては濃縮状態で65℃に1週間加熱された時に25 ppm以下の、そしてより好適には10 ppm以下の、気体空間 H_2S を生成する油溶性の硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤、そしてより好適には油溶性の活性な硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤を使用することが好ましいが、必須ではない。これらの条件下で試験された時に検出できない気体空間 H_2S を生成するこの型の物質が最も好適である。

【0057】価格—効率の観点から最も好適な油溶性の

金属を含まない硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤は、少なくとも30重量%の硫黄を含有している硫化されたオレフィン類、少なくとも25重量%の硫黄を含有しているジヒドロカルビルポリスルフィド類、並びにそのような硫化されたオレフィン類とポリスルフィド類の混合物である。これらの物質の中では、少なくとも40重量%の硫黄含有量および0.2重量%以下の塩素含有量を有する硫化されたイソブチレンが特に最も好適な物質である。

【0058】硫化されたオレフィン類の製造方法は、米国特許番号2,995,569、3,673,090、3,703,504、3,703,505、3,796,661、および3,873,454中に開示されている。米国特許番号4,654,156中に開示されている硫化されたオレフィン誘導体類も有用である。

【0059】燐—含有抗摩耗および／または極圧剤
本発明の目的のためには、その化学的構造中に燐および硫黄を含有している成分は硫黄—含有抗摩耗および／または極圧剤というよりむしろ燐—含有抗摩耗および／または極圧剤であると思われる。

【0060】広範囲の油溶性物質、例えば油溶性の有機燐酸塩類、有機亜燐酸塩類、有機ホスホン酸塩類、有機ホスホナイト類など、およびそれらの硫黄同族体類、を使用することができるが、本発明の組成物中で使用するのに好適な燐—含有抗摩耗および／または極圧剤は燐および窒素の両者を含有しているものである。

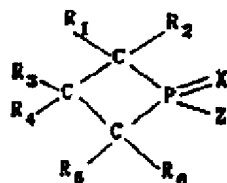
【0061】本発明の実施において使用できるそのような型の燐—および窒素—含有抗摩耗および／または極圧添加剤は、英国特許1,009,913、英国特許1,009,914、米国特許3,197,405および／または米国特許3,197,496中に記載されている型の燐—および窒素—含有組成物である。一般的には、これらの組成物はホスホロチオン酸のヒドロキシー置換されたトリエステルと無機燐酸、酸化燐またはハロゲン化燐との反応により酸性中間生成物を製造しそして該酸性中間

生成物の実質的部分をアミンまたはヒドロキシー置換されたアミンを用いて中和することにより製造される。

【0062】本発明の組成物中で使用できる他の型の燐—および窒素—該抗摩耗および／または極圧添加剤は、ヒドロキシー置換されたホスフェタン類のアミン塩類またはヒドロキシー置換されたチオホスフェタン類のアミン塩類である。典型的には、そのような塩類は式

【0063】

【化3】



【0064】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は水素原子または炭素—結合された有機基、例えばヒドロカルビル基もしくは置換されたヒドロカルビル基、であり、ここで置換基（類）はヒドロカルビル基の主要な炭化水素性質を著しく損なうものでなく、 X は硫黄または酸素原子であり、そして Z はヒドロカルビル基または1個以上の酸性ヒドロキシル基を有する有機基である〕の化合物から誘導される。この一般的な型の抗摩耗および／または極圧剤の例には、イルガルーブ295添加剤（チパーガイギー・コーポレーション）により代表されるヒドロキシホスフェタン類のアミン塩類およびヒドロキシーチオホスフェタン類のアミン塩類が含まれる。

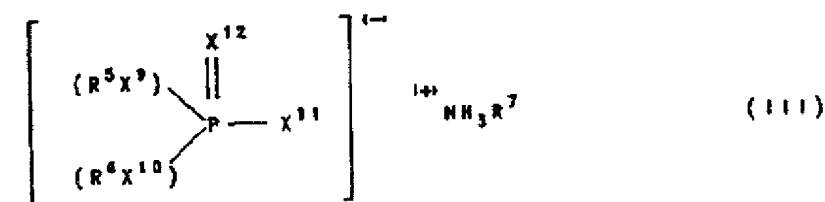
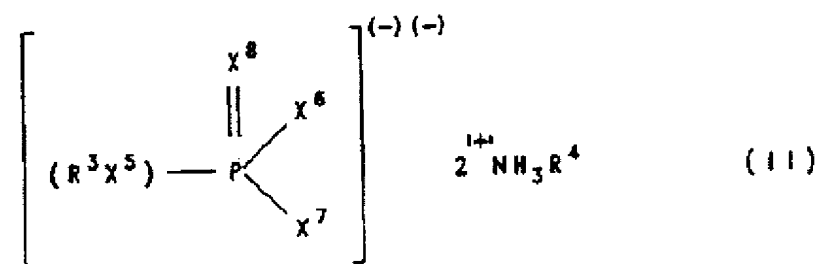
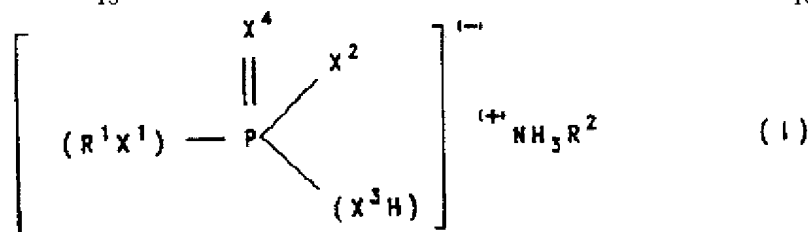
【0065】他の有用な範疇の燐—および窒素—含有抗摩耗および／または極圧剤は燐酸およびチオ燐酸の部分的エステル類のアミン塩類からなっている。そのような化合物は集散的に下記の式I、IIおよびIIIにより表すことができる：

【0066】

【化4】

15

16



【0067】またはそれらの混合物。式I、IIおよびIIIにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 のそれぞれは独立してヒドロカルビル基であり、そして X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、および X^{12} のそれぞれは独立して酸素原子または硫黄原子である。

【0068】好適な一副範疇では、アミン塩類は1種以上の部分的にエステル化されたモノチオリン酸類を用いて製造されている。これらは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、および X^4 の1個だけ、 X^5 、 X^6 、 X^7 、および X^8 の1個だけ、並びに X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、および X^{12} の1個だけが硫黄原子である、上記の式(I)、(II)、および(III)の化合物である。

【0069】他の好適な一副範疇では、アミン塩類は1種以上の部分的にエステル化されたリン酸類を用いて製造されている。これらは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、および X^{12} の全てが酸素原子である、上記の式(I)、(II)、および(III)の化合物である。

【0070】他の好適な一副範疇のアミン塩類は、1種以上の部分的にエステル化されたジチオリン酸類を用いて製造されているものである。これらは、 X^1 、 X^2 、 X^3 、および X^4 の2個、 X^5 、 X^6 、 X^7 、および X^8 の2個、並びに X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、および X^{12} の2個が硫黄

原子である、上記の式(I)、(II)、および(III)の化合物である。

【0071】 X^1 、 X^2 、 X^3 、および X^4 の3もしくは4個、 X^5 、 X^6 、 X^7 、および X^8 の3もしくは4個、並びに X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、および X^{12} の3もしくは4個が硫黄原子である、式(I)、(II)、および(III)のアミン塩類も有用である。

【0072】上記の油溶性のアミン塩類の全てが本発明の組成物中の成分として有用であるが、少なくとも1種の油溶性のジヒドロカルビルモノチオリン酸のアミン塩(1分子当たり1個の硫黄原子)を単独でまたは少なくとも1種の油溶性のジヒドロカルビルリン酸のアミン塩(分子中に硫黄原子なし)と組み合わせて含んでいることが好ましい。

【0073】適当な部分的にエステル化されたモノチオリン酸類の塩類またはアミン付加物類には下記の如き化合物が包含される：O-モノブチルチオリン酸のオクチルアミン塩、S-モノブチルチオリン酸のオクチルアミン塩、O-モノブチルチオノリン酸のオクチルアミン塩、O,O-ジブチルチオリン酸のオクチルアミン塩、O,S-ジブチルチオリン酸のオクチルアミン塩、O,O-ジブチルチオノリン酸のオクチルアミン塩、O-モノイソブチルチオリン酸のオクチルアミン塩、S-モノイソブチルチオリン酸のオクチルアミン塩、O-モノイソブチルチオノリン酸の

40

40

50

[illegible]

モノトリデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジトリデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジトリデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジトリデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノテトラデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノテトラデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノテトラデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジテトラデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジテトラデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジテトラデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノヘキサデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノヘキサデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノヘキサデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジヘキサデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジヘキサデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジヘキサデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノオクタデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノオクタデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノオクタデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジオクタデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジオクタデシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジオクタデシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノオレイルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノオレイルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノオレイルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジオレイルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジオレイルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジオレイルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノベンジルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノベンジルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノベンジルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジベンジルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジベンジルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジベンジルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノシクロヘキシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノシクロヘキシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノシクロヘキシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジシクロヘキシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジシクロヘキシルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジシクロヘキシルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノp-トリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノp-トリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノp-トリルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジp-トリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジp-トリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジp-トリルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノキシリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、S-モノキシリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O-モノキシリルチオノ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジキシリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,S-ジキシリルチオ燐酸のオクチルアミン塩、O,O-ジキシリルチオノ燐酸のオクチルアミン

塩、0-イソプロピル-0-オクタデシルチオ磷酸のオクチルアミン塩、0-ノニル-S-ブチルチオ磷酸のオクチルアミン塩、0-ウンデシル-0-メチルチオノ磷酸のオクチルアミン塩、0-シクロヘキシル-S-デシルチオ磷酸のオクチルアミン塩、0-フェニル-S-テトラデシルチオ磷酸のオクチルアミン塩、0-ペンタデシル-0-シクロヘキセニルチオノ磷酸のオクチルアミン塩、0-エチル-0-(p-ターシャリー-アミルフェニル)チオノ磷酸のオクチルアミン塩、0-ベンジル-S-イソノニルチオ磷酸のオクチルアミン塩、0-シクロペンチル-0-ヘプタデシルチオノ磷酸のオクチルアミン塩、0-オレイル-S-ブチルチオ磷酸のオクチルアミン塩、0-2-エチルヘキシル-0-イソオクチルチオノ磷酸のオクチルアミン塩、0-アリル-S-トリデシルチオ磷酸のオクチルアミン塩。

【0074】上記の例示アミン塩類のリスト中では、部分的にエステル化されたモノチオ磷酸類は簡単にするために命名法の「チオチオノ」系の使用により命名されており、そこではチオノは二重結合により磷原子と結合されている硫黄原子を称しているが、チオは単結合により磷原子と結合されて硫黄原子を称している。そのような化合物類は命名法の「チオン」系の使用により命名することもできる。例えば、0,0-ジヒドロカルビルチオノ磷酸は0,0-ジヒドロカルビルチオノ酸($\text{RO}_2\text{P(S)(OH)}$)としても知られている。しかしながら、

(上記の「チオチオノ」リスト中の如く) 個々の化合物類を称する時以外は、「モノチオ磷酸」という語はここでは一般的に1個だけの硫黄原子を有する磷酸を称しており、そしてその硫黄原子は単結合または二重結合により磷原子と結合することができる。同様に、個々の化合物類を称する時以外は、「ジチオ磷酸」という語は2個の硫黄原子を有しておりそれらの両者が単結合により磷原子と結合していることもできまたはそれらの一方が二重結合により磷原子と結合しておりそして他方が単結合により磷原子と結合していることもできる磷酸を称している。同じことは「トリチオ磷酸」にも適用され、そこでは3個の硫黄原子の2個が単結合により磷原子と結合されていることができそして第三原子が単または二重結合により結合されていることができる。

【0075】磷酸の部分的エステル類のアミン塩類の例には下記のものが包含される：モノブチル磷酸のオクチルアミン塩、ジブチル磷酸のオクチルアミン塩、モノイソブチル磷酸のオクチルアミン塩、ジイソブチル磷酸のオクチルアミン塩、モノアミル磷酸のオクチルアミン塩、ジアミル磷酸のオクチルアミン塩、モノヘキシル磷酸のオクチルアミン塩、ジヘキシル磷酸のオクチルアミン塩、モノヘプチル磷酸のオクチルアミン塩、ジヘプチル磷酸のオクチルアミン塩、モノ-2-エチル磷酸のオクチルアミン塩、ジ-2-エチル磷酸のオクチルアミン塩、モノオクチル磷酸のオクチルアミン塩、ジオクチル

磷酸のオクチルアミン塩、モノニル磷酸のオクチルアミン塩、ジニル磷酸のオクチルアミン塩、モノデシル磷酸のオクチルアミン塩、ジデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノドデシル磷酸のオクチルアミン塩、ジドデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノトリデシル磷酸のオクチルアミン塩、ジトリデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノテトラデシル磷酸のオクチルアミン塩、ジテトラデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノヘキサデシル磷酸のオクチルアミン塩、ジヘキサデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノオクタデシル磷酸のオクチルアミン塩、ジオクタデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノオレイル磷酸のオクチルアミン塩、ジオレイル磷酸のオクチルアミン塩、モノベンジル磷酸のオクチルアミン塩、ジベンジル磷酸のオクチルアミン塩、モノシクロヘキシル磷酸のオクチルアミン塩、ジシクロヘキシル磷酸のオクチルアミン塩、モノ-p-トリル磷酸のオクチルアミン塩、ジ-p-トリル磷酸のオクチルアミン塩、モノキシリル磷酸のオクチルアミン塩、ジキシリル磷酸のオクチルアミン塩、モノイソプロピル-モノオクタデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノニル-モノブチル磷酸のオクチルアミン塩、モノウンデシル-モノメチル磷酸のオクチルアミン塩、モノシクロヘキシルモノデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノフェニル-モノテトラデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノペンタデシル-モノシクロヘキセニル磷酸のオクチルアミン塩、モノエチル-モノ(p-ターシャリー-アミルフェニル)磷酸のオクチルアミン塩、モノベンジル-モノイソノニル磷酸のオクチルアミン塩、モノシクロペンチル-モノヘプタデシル磷酸のオクチルアミン塩、モノオレイル-モノブチル磷酸のオクチルアミン塩、モノ-(2-エチルヘキシル)-モノイソオクチル磷酸のオクチルアミン塩、モノアリル-モノトリデシル磷酸のオクチルアミン塩。

【0076】部分的にエステル化されたジチオ磷酸、部分的にエステル化されたトリチオ磷酸、および部分的にエステル化されたテトラチオ磷酸の対応するアミン塩類の例は上記のリストから容易に明白になるであろう。

【0077】上記のリスト中のオクチルアミン塩類または付加物は単に説明目的用に示されている。オクチルアミン塩類の代わりにまたはそれの他に、部分的にエステル化された磷酸、モノチオ磷酸、ジチオ磷酸、トリチオ磷酸、および/またはテトラチオ磷酸のノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、シクロヘキシルアミン、フェニルアミン、メシチルアミン、オレイルアミン、ココアミン、ソイアミン、 C_8 -ターシャリーアルキル第一級アミン、 C_{12-14} -ターシャリーアルキル第一級アミン、 C_{22-24} -ターシャリーアルキル第一級アミン、フェネチルアミンなどの塩類または付加物、並びにそれらの化合物類の混合物

を使用することができる。一般的に述べると、好適なアミン塩類は脂肪族アミン類の塩類、特に飽和もしくはオレフィン系不飽和脂肪族第一級アミン類、例えばn-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ターシャリー-オクチルアミン、n-デシルアミン、C₁₀、C₁₂、C₁₄ およびC₁₆ ターシャリーアルキル第一級アミン類（単独またはそれらの組み合わせで、例えばC₁₂ およびC₁₄ ターシャリーアルキル第一級アミン類）、n-ウンデシルアミン、C₁₄ - C₁₈ ターシャリーアルキル第一級アミン類、ラウリルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、C₂₂ およびC₂₄ ターシャリーアルキル第一級アミン類（単独またはそれらの組み合わせで）、デセニルアミン、ドデセニルアミン、プルミトレイルアミン、オレイルアミン、リノレイルアミン、エイコセニルアミンなど、である。第二級ヒドロカルビルアミン類および第三級ヒドロカルビルアミン類を単独または互いに組み合わせてもしくは第一級アミン類と組み合わせて使用することもできる。従って、第一級、第二級および/または第三級アミン類の組み合わせを、モノアミンまたはポリアミンのいずれでも、塩類または付加物の製造において使用することができる。

【0078】同様に、使用されるアミン類はポリアルキレンポリアミン類、官能基-置換されたポリアミン類、例えばポリアルキレンポリアミン類のスクシンイミドもしくはスクシンアミド、例えばジエチレントリアミンのポリイソブテニルスクシンイミド、トリエチレントリアミンのポリイソブテニルスクシンイミド、テトラエチレンペンタミンのポリイソブテニルスクシンイミド、ペンタエチレンヘキサミンのポリイソブテニルスクシンイミド（線状、分枝鎖状および環式種類を含有している商業的に入手可能なポリエチレンポリアミン混合物から製造されるスクシンイミド類も含む）、およびすぐ上に記されている型のポリアルキレンポリアミン類から誘導されたマンニッヒ塩基類の形状で使用する事ができる。さらに、遊離状態またはスクシンイミド、スクシンアミドもしくはマンニッヒ塩基の形状のいずれかのポリアルキレンポリアミン類を部分的にホウ素化することも、部分的にホスホリル化することも、または例えば無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、チオリンゴ酸、フマル酸などの如き試薬を用いて部分的にアシル化することもでき、但し条件として、そのようなホウ素化されたまたはホスホリル化されたまたはアシル化されたアミンもしくはアミン部分は部分的にエステル化された燐酸またはチオ燐酸と塩を形成することができるために少なくとも充分な残存塩基性を含んでいることである。ホウ素化されたおよびホスホリル化されたスクシンイミド、スクシンアミド、またはマンニッヒ塩基の形状のアルキレンポリアミン類は例えば米国特許番号4, 857, 214中に記載されている。

【0079】第一級アミン類の使用が好適である。特に好適なアミン類は分子中に約8-約24個の炭素原子を有するアルキルモノアミン類およびアルケニルモノアミン類である。

【0080】メチルアミンなどを含む8個より少ない炭素原子を有するアミン類でも、生じるアミン塩が油性である限り、使用することができる。同様に、24個より覆い炭素原子を有するアミン類も、生じるアミン塩が油性である限り、使用することができる。

【0081】そのようなアミン塩類の製造方法は良く知られておりそして文献中に報告されている。例えば、米国特許番号2,063,629、2,224,695、2,447,288、2,616,905、3,984,448、4,431,552、ペシン(Pesin)他、ツルナル・オブシェイ・キミイ(Zhurnal Obshchei Khimii)、31巻、No. 8、2508-2515 (1961)、および国際出願公告番号WO87/07638を参照のこと。

【0082】燐酸モノ-および/またはジヒドロカルビルを例えば上記の「硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤」の章に挙げられている如き硫黄または活性硫黄-含有化合物並びに1種以上の第一級または第二級アミン類と反応させることにより部分的にエステル化されたモノチオ燐酸類のアミン塩類が一般的に製造されていることに注意すべきである。そのような反応は高度な発熱反応となる傾向があり、それは適切に実施しないなら調節不能になることがある。これらのアミン塩類の好適な製造方法は、(i) 温度が約60℃を越えないような速度で1種以上の燐酸水素ジヒドロカルビル類、例えば燐酸水素ジアルキル、を過剰量の1種以上の活性硫黄-含有物質、例えば硫化された分枝鎖状オレフィン（例えば、イソブチレン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、など）中に加えながら、このようにして製造された混合物を撈拌し、(ii) 温度が約60℃を越えないような速度で、この混合物に1種以上の脂肪族第一級または第二級アミン類、好適には1種以上の分子当たりの炭素数が約8-約24の範囲の脂肪族第一級モノアミン類、を加えながら、このようにして製造された混合物を撈拌し、そして(iii) 反応が実質的に完了するまで、生じた撈拌されている反応混合物の温度を約55-約60℃の間に保つことからなる工程を含んでいる。これらのアミン類の他の適当な製造方法は、反応物の3種全部を反応区域に温度が約60℃を越えないような適当な速度でそして温度調節下で同時に加えることである。部分的にエステル化されたモノチオ燐酸類のアミン類の別の好適な製造方法は、元素状硫黄を短時間にわたりアミンと予備-反応させそして次にこれに適当な燐酸水素ジヒドロカルビルを温度が高くなりすぎずそして反応が調節不能にならないような速度で加えることである。

【0083】カルボン酸類のアミン塩類

本発明の組成物中で使用するための他の成分は、1種以上の長鎖カルボン酸類の1種以上のアミン塩類である。酸類はモノカルボン酸類またはポリカルボン酸類であることができる。一般的に述べると、これらの酸類は分子中に約8—約50個の炭素原子を含有しており、従って塩類は油溶性である。そのような塩類の製造においては第一級、第二級および第三級アミン類を含む種々のアミン類を使用することができ、そしてアミン類はモノアミン類またはポリアミン類であることができる。さらに、アミン類は環式または非環式の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環式アミン類、または非環式および環式群の種々の混合物を含有しているアミン類であってもよい。

【0084】好適なアミン塩類には、アルカン酸類および/またはアルケン酸類のアルキルおよびアルケニルアミン塩類、アルカンジオン酸類および/またはアルケンジオン酸類のアルキルおよびアルケニルアミン塩類、並びに前記のものの組み合わせが包含される。

【0085】アミン塩類は従来の化学反応により、すなわちアミンまたはアミン類の混合物と適当な酸または酸類の混合物との反応により、製造される。従って、そのような物質の製造方法に関するこれ以上の論議は余計である。

【0086】使用できる長鎖酸類のアミン塩類の中には下記のものが挙げられる： C_{36} 二量体酸（リノール酸の二量化により製造される）のオクチルアミン塩、ラウリン酸ラウリルアンモニウム（すなわちラウリン酸のラウリルアミン塩）、ラウリン酸ステアリルアンモニウム、ラウリン酸シクロヘキシルアンモニウム、ラウリン酸オクチルアンモニウム、ラウリン酸ピリジン、ラウリン酸アニリン、ステアリン酸ラウリルアンモニウム、ステアリン酸ステアリルアンモニウム、ステアリン酸シクロヘキシルアンモニウム、ステアリン酸オクチルアンモニウム、ステアリン酸ピリジン、ステアリン酸アニリン、オクタン酸ラウリルアンモニウム、オクタン酸ステアリルアンモニウム、オクタン酸シクロヘキシルアンモニウム、オクタン酸オクチルアンモニウム、オクタン酸ピリジン、オクタン酸アニリン、ラウリン酸ノニルアンモニウム、ステアリン酸ノニルアンモニウム、オクタン酸ノニルアンモニウム、ノナン酸ラウリルアンモニウム、ノナン酸ステアリルアンモニウム、ノナン酸シクロヘキシルアンモニウム、ノナン酸オクチルアンモニウム、ノナン酸ピリジン、ノナン酸アニリン、ノナン酸ノニルアンモニウム、デカン酸ラウリルアンモニウム、デカン酸ステアリルアンモニウム、デカン酸シクロヘキシルアンモニウム、デカン酸オクチルアンモニウム、デカン酸ピリジン、デカン酸アニリン、ラウリン酸デシルアンモニウム、ステアリン酸デシルアンモニウム、オクタン酸デシルアンモニウム、ノナン酸デシルアンモニウム、デカン酸デシルアンモニウム、スベリン酸のビスオクチルアミ

ン塩、スベリン酸のビスシクロヘキシルアミン塩、スベリン酸のビスラウリルアミン塩、スベリン酸のビスステアリルアミン塩、セバシン酸のオクチルアミン塩、セバシン酸のビスシクロヘキシルアミン塩、セバシン酸のビスラウリルアミン塩、セバシン酸のビスステアリルアミン塩、オクタン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、オクタン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードデシル第一級アミン塩類、ラウリン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、ラウリン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードデシル第一級アミン塩類、ステアリン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、 C_{24} —ジカルボン酸のヘキシルアミン塩、 C_{28} —ジカルボン酸のオクチルアミン塩、 C_{30} —ジカルボン酸のオクチルアミン塩、 C_{32} —ジカルボン酸のオクチルアミン塩、トラウマチン酸のビスラウリルジメチルアミン塩、ラウリン酸ジエチルアンモニウム、ラウリン酸ジオクチルアンモニウム、ラウリン酸ジシクロヘキシルアンモニウム、オクタン酸ジエチルアンモニウム、オクタン酸ジオクチルアンモニウム、オクタン酸ジシクロヘキシルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジオクチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジブチルアンモニウム、ステアリン酸ジシクロペンチルアンモニウム、安息香酸ジプロピルアンモニウム、安息香酸ジデシルアンモニウム、安息香酸ジメチルシクロヘキシルアンモニウム、ラウリン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ステアリン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、ラウリン酸トリオクチルアンモニウム、オクタン酸トリオクチルアンモニウム、ステアリン酸トリオクチルアンモニウム、安息香酸トリオクチルアンモニウム、など。もちろん、使用されるモノカルボン酸および/またはポリカルボン酸のアミン塩は使用される基質油中では使用濃度において均質溶液を与えるのに充分なほど可溶性でなければならない。

【0087】本発明の実施において使用するのに好適なアミン塩類の中には、それらのアミンがモノアルキルモノアミン RNH_2 であるような長鎖モノカルボン酸類の第一級アミン塩類、それらのアミンがジアルキルモノアミン R_2NH であるような長鎖モノカルボン酸類の第二級アミン塩類、それらのアミンがトリアルキルモノアミン R_3N であるような長鎖モノカルボン酸類の第三級アミン塩類、それらのアミンがジアルキルモノアミン RNH_2 であるような長鎖ジカルボン酸類のビス第一級アミン塩類、それらのアミンがジアルキルモノアミン R_2NH であるような長鎖ジカルボン酸類のビス第二級アミン

塩類、それらのアミンがトリアルキルモノアミン R_3N であるような長鎖ジカルボン酸類のビス第三級アミン塩類、並びにそれらの混合物である。前記の式において、 R は炭素数が約30までまたはそれ以上の、好適には約6—約24の、アルキル基である。

【0088】アミン類

本発明の組成物の製造において使用できる遊離アミン類は、アミン類が油溶性である限り、以上で磷酸もしくはチオ磷酸の部分的エステル類のアミン塩類に関してまたはカルボン酸のアミン塩類に関して挙げられているい

10 ずれのアミン類であってもよい。種々のアミン類の中で、好適な型はアルキル第一級モノアミン類、およびアルケニル第一級モノアミン類、特に炭素数が約6—約24のもの、からなっている。そのようなアミン類の例には、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミ

20 ン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、エイコシルアミン、ドデシルアミン、テトラコシルアミン、オレイルアミン、ココアミン、ソイアミン、 C_{12-14} ターシャリーアルキル第一級アミン、 C_{22-24} ターシャリーアルキル第一級アミンなどが包含される。

【0089】一般的に述べると、組成物中で使用される遊離アミンは磷酸のアミン塩もしくはカルボン酸のアミン塩または両者の製造において使用されるアミンに対応するものであろう。

【0090】「遊離アミン」という語は、添加剤濃縮物または潤滑油または機能性流体組成物を製造する配合器または混合容器中に充填される際のアミンの形状を称して

30 いる。遊離アミンの一部または全部が、製造しようとする生成物中で使用される他の成分類、例えば酸性添加剤成分類、と錯体形成してもまたは反応してもよい。従って、「遊離アミン」という語はアミンが遊離のままであるということを意味したりまたは意図しておらず、その全部または一部が依然として錯体形成されずそして未反応のままであってもよいが、これは条件ではない。

【0091】磷酸類のアミン塩類およびカルボン酸のアミン塩類を本発明の組成物中に調合する前に予備製造でき、またはそのような成分類を全部または一部ずつその

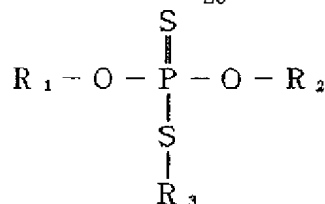
40 場で製造できるということも理解および認識されるであろう。

【0092】ジチオ磷酸類のトリヒドロカルビルエステル類

この化合物群は、一般式：

【0093】

【化5】



【0094】〔式中、 R_1 、 R_2 および R_3 のそれぞれは独立してヒドロカルビル基であり、特に R_3 は脂環式ヒドロカルビル基である〕により表すことができるチオチオノ磷酸 O 、 O —ジヒドロカルビル— S —ヒドロカルビル類（チオチオチオン酸 O 、 O —ジヒドロカルビル— S —ヒドロカルビルとしても知られている）からなっている。 R_3 が脂環式基でありそして R_1 および R_2 がそれぞれ炭素数が約18までのそして最も好適には約12までのアルキル基であるチオチオチオン酸 O 、 O —ジアルキル— S —ヒドロカルビル類が特に好適である。

【0095】これらの化合物は種々の既知の方法により製造することができる。多分、最も有効な方法は五硫化磷（ P_2S_5 、しばしば P_4S_{10} とみなされている）を適当なアルコール類またはアルコール類の混合物と反応させることを含んでいる。ヒドロカルビル基の1個が他の2個と異なっている化合物は好適には、最初に五硫化磷を適当なアルコールと反応させて中間生成物すなわち $(RO)_2PSSH$ を製造し、それを少なくとも1個の反応性オレフィン系二重結合を含有している化合物と反応させることにより、製造される。例えば、米国特許番号2,528,732、2,561,773、2,665,295、2,767,206、2,802,856、3,023,209、およびザ・ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリイ(J. Org. Chem.)、1963、28、1262—8を参照のこと。

【0096】本発明の組成物中で使用するのに適している例示化合物には、例えばホスホロチオチオン酸トリオクチル、ホスホロチオチオン酸トリデシル、ホスホロチオチオン酸トリラウリル、ホスホロチオチオン酸 O 、 O —ジエチルビスクロ〔2.2.1〕—ヘプテニ—2—ール、ホスホロチオチオン酸 O 、 O —ジエチル7,7—ジメチル—ビスクロ〔2.2.1〕—5—ヘプテニ—2—ール、ジチオ磷酸— O 、 O —ジメチルエステルとシス—エンドメチレン—テトラヒドロフタル酸ジメチルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸— O 、 O —ジメチルエステルとシス—エンドメチレン—テトラヒドロフタル酸ジブチルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸— O 、 O —ジブチルエステルとシス—エンドメチレン—テトラヒドロフタル酸ジラウリルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸— O 、 O —ジメチルエステルと2,5—エンドメチレン—1—メチル—テトラヒドロ安息香酸ブチルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸— O 、 O —ジメチルエステルと2,5—エンドメチレン—1—メチル—テ

トラヒドロ安息香酸デシルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジメチルエステルと2, 5-エンドメチレン-6-メチル-テトラヒドロ安息香酸エチルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジエチルエステルと2, 5-エンドメチレン-テトラヒドロベンジルアルコールとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジメチルエステルとシクロペンタジエンおよびアリルアルコールの(2モル: 1モル) ディエルス-アルダー付加物との反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジエチルエステルと酢酸2, 5-エンドメチレン-テトラヒドロフェニルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジブチルエステルとシクロペンタジエンおよび酢酸ビニルの(2モル: 1モル) ディエルス-アルダー付加物との反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジメチルエステルとp-ベンゾキノンのビス-シクロペンタジエン付加物との反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジメチルエステルとアゾジカルボン酸ジエチルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジメチルエステルとジシクロペンタジエンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジブチルエステルとジシクロペンタジエンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジラウリルエステルとジシクロペンタジエンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジ-2-エチルヘキシルエステルとワックスオレフィンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジ-2-エチルヘキシルエステルとオレイルアルコールとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジ-2-エチルヘキシルエステルとアマニ油との反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジアミルエステルとアルファピネンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジフェニルエステルとアルファピネンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジアミルエステルとアローオシメンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジオクチルエステルとジペンテンとの反応により製造された生成物、ジチオ磷酸-O, O-ジイソプロピルエステルとスチレン、プロペン、イソブテン、1ヒドロオクテン、メチルシクロヘキセン、ブタジエン、イソプレン、ジペンテンなどとの反応により製造された生成物、などの如き化合物類が包含される。

【0097】抗乳化剤

抗乳化剤として使用することのできる代表的な添加剤には、アルキルベンゼンスルホネート類、ポリ酸化エチレン類、ポリ酸化プロピレン類、酸化エチレンおよび酸化プロピレンのブロック共重合体、塩類およびエステル類または油溶性酸類などが包含される。

【0098】従って、例えば、1,000-10,000の範囲のそして好適には3,000-8,000の範囲の分子量を有するオキシアルキル化されたトリメチロールアルカン類を使用することができる。好適には、オキシアルキル化されたトリメチロールアルカンはオキシアルキル化されたトリメチロールエタンまたはプロパンであり、特にオキシアルキレン基はプロピレンオキシおよびエチレンオキシ基の混合物からなっておりそしてここでこれらの基はトリメチロール基と隣接して相対的に疎水性ブロックをそしてトリメチロール基と離れて相対的に親水性ブロックを形成するように配置されている。代表的なオキシアルキル化されたトリメチロールプロパン抗乳化剤は米国特許番号3,101,374中に記載されている。この型の商業的に入手可能な製品はBASFからプルラドット商標で入手可能である。それらは種々の分子量で入手可能である。プルラドットHA-510は4,600の平均分子量を有しており、そしてプルラドットHA-530は約5,300の平均分子量を有している。プルラドット添加剤はプロポキシ化およびエトキシ化されたトリメチロールプロパン類である。

【0099】他の型の適している抗乳化剤はオキシアルキル化されたアルキルフェノール-ホルムアルデヒド縮合生成物である。典型的には、これらの生成物は約4,000-約6,000の範囲の分子量を有しており、そしてメチレン基により一緒に結合されている低級アルキル置換されたフェノール部分からなっておりそしてここでフェノール部分のヒドロキシル基はエトキシ化されている。そのような商業製品はフランス、パリのセカS.A.により「プロキノルGR77」商品名で販売されている。該製品は芳香族溶媒中の濃縮物として供されており、そして活性成分は分子量(ポリスチレンを用いて目盛り付けされたゲル透過クロマトグラフィーによる)が4,200のエトキシ化されたノニルフェノール-ホルムアルデヒド濃縮物であると信じられている。

【0100】他の適している型の抗乳化剤はエチレンジアミンのテトラ-ポリオキシアルキレン誘導体類、特にエチレンジアミンのテトラ-ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)誘導体類、からなっている。この型の物質はBASFコーポレーションから「テトロニクス」商標で商業的に入手可能である。この一般的型の物質は米国特許番号2,979,528中に記載されている。

【0101】例えばペトロライト・コーポレーションからトラド商標で商業的に入手可能なものの如きアルキルアリールスルホネート類、ポリオキシアルキレングリコール類およびオキシアルキル化されたアルキルフェノール樹脂の混合物も適している。トラド286Kと同定されているそのような専売製品は、アルキルベンゼン類からなる溶媒中に溶解されているこれらの成分の混合物であると理解されている。トラド286は、溶媒が重質

芳香族ナフサおよびイソプロピルアルコールの混合物からなっている同様な製品であると信じられている。

【0102】好適な抗乳化剤はBASFコーポレーションからプルロニック商標で入手可能な専売物質である。これらは酸化プロピレンおよび酸化エチレンのブロック共重合体である。

【0103】銅腐食抑制剤

そのような添加剤の一つの型は、チアゾール類、トリアゾール類およびチアジアゾール類からなっている。そのような化合物の例には、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール類、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール類、2,5-ビス(ヒドロカルビルチオ)-1,3,4-チアジアゾール類、および2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール類が包含される。好適な化合物は1,3,4-チアジアゾール類、特に2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-ジチアジアゾール類および2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール類、であり、これらの多くは商業製品である。そのような化合物は一般的にヒドラジンおよび二硫化炭素から既知の工程により合成される。例えば、米国特許番号2,749,311、2,760,933、2,765,289、2,850,453、2,910,439、3,663,561、3,862,798、3,840,549、および4,097,387を参照のこと。

【0104】他の適している銅腐食抑制剤には、エーテルアミン類、ポリエトキシ化された化合物、例えばエトキシ化されたアミン類、エトキシ化されたフェノール類、およびエトキシ化されたアルコール類、イミダゾリン類などが包含される。これらの型の物質は当技術の専門家に良く知られており、そして多くのそのような物質は商業製品として入手可能である。

【0105】他の添加剤成分類

本発明の油性流体および添加剤濃縮物は、添加剤成分類が全体的組成物に付与することのできる性質に係る追加成分類を含有することができそして好適には含有するであろう。そのような成分類の性質は、最終的な油性組成物（潤滑剤または機能性流体）に課される特定用途により、大きく支配されるであろう。これらの他の添加剤の一部を以下に記す。

【0106】A) 他の燐-含有抗摩耗および／または極圧剤 上記の如く、油溶性の燐-および窒素-含有化合物が本発明の組成物中での使用において好ましい抗摩耗および／または極圧剤である。しかしながら、窒素を含有していない金属を含まない燐-含有化合物を上記の燐-および窒素-含有抗摩耗および／または極圧剤の代わ

りにまたはそれの他に使用することもできる。そのような窒素を含まない化合物のほとんどは燐の部分的にまたは完全にエステル化された酸類であり、そしてそれらには例えば油溶性のホスフェート類、ホスファイト類、ホスホネート類、ホスホナイト類、およびそれらの種々の硫黄同族体が包含される。例には、亜燐酸モノヒドロカルビル、燐酸モノヒドロカルビル、モノ-、ジ-、およびトリチオ亜燐酸モノヒドロカルビル、モノ-、ジ-、トリ-、およびテトラチオ燐酸モノヒドロカルビル、亜燐酸ジヒドロカルビル、燐酸ジヒドロカルビル、モノ-、ジ-、およびトリチオ亜燐酸ジヒドロカルビル、モノ-、ジ-、トリ-、およびテトラチオ燐酸ジヒドロカルビル、亜燐酸トリヒドロカルビル、燐酸トリヒドロカルビル、モノ-、ジ-、およびトリチオ亜燐酸トリヒドロカルビル、モノ-、ジ-、トリ-、およびテトラチオ燐酸トリヒドロカルビル、種々のヒドロカルビルホスホナイト類およびチオホスホナイト類並びにポリ燐酸およびポリチオ燐酸の同様な油溶性誘導体類、並びに多くの他のものが包含される。そのような化合物のいくつかの個々の例は、燐酸トリブチル、燐酸トリ-（2-エチルヘキシル）、燐酸トリオレイル、燐酸トリス-（2-クロロエチル）、燐酸トリスシクロヘキシル、燐酸トリスフェニル、燐酸トリスクレシル、燐酸クレシルジフェニル、亜燐酸トリエチル、亜燐酸トリブチル、亜燐酸トリス（2-ブトキシエチル）、亜燐酸トリオクチル、亜燐酸トリス（トリデシル）、亜燐酸トリラウリル、亜燐酸トリフェニル、亜燐酸トリクレシル、燐酸水素モノ-もしくはジ-2-エチル-2-ヘキシルまたはそれらの混合物、燐酸水素モノ-もしくはジ-2-エチル-2-ヘキシルまたはそれらの混合物、亜燐酸水素ジブチル、亜燐酸水素ビス（トリデシル）、ブトキシホスホン酸のジイソオクチルエステル、デシルホスホン酸のジヘキシルエステル、前記のそれぞれのものの硫黄-含有同族体、チオ亜燐酸ジヘキシル、ジチオ燐酸ジイソプロピル、テトラチオ燐酸トリス（トリデシル）、および同様な化合物が包含される。油溶性の複素環式燐化合物、例えば米国特許番号3,891,726、3,975,465、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、ダルトン・トランスアクションズ (Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions)、1973、1576-1582、2641-2646、2701-2707、および同上1974、633-638頁中に記載されているものの如きホスフェタン類およびチオホスフェタン類並びにそれらの誘導体類、も有用である。

【0107】B) 補助的な無灰分散剤 種々の追加の無灰分散剤のいずれでも本発明の組成物中で使用することができる。これらには、カルボン酸無灰分散剤、重合体状ポリアミン分散剤、およびこれらの型の後処理された分散剤が包含される。

【0108】カルボン酸無灰分散剤は、アシル化剤（例

えばモノカルボン酸、ジカルボン酸もしくは他のポリカルボン酸、またはそれらの誘導体類)と1種以上のポリアミン類および/またはポリヒドロキシ化合物との反応生成物である。これらの生成物は、英国特許明細書1, 306, 529並びに下記の米国特許: 3, 163, 603, 3, 184, 474, 3, 215, 707, 3, 219, 666, 3, 271, 310, 3, 272, 746, 3, 281, 357, 3, 306, 908, 3, 311, 558, 3, 316, 177, 3, 340, 281, 3, 341, 542, 3, 346, 493, 3, 381, 022, 3, 399, 141, 3, 415, 750, 3, 433, 744, 3, 444, 170, 3, 448, 048, 3, 448, 049, 3, 451, 933, 3, 454, 607, 3, 467, 668, 3, 522, 179, 3, 541, 012, 3, 542, 678, 3, 574, 101, 3, 576, 743, 3, 630, 904, 3, 632, 510, 3, 632, 511, 3, 697, 428, 3, 725, 441, 3, 868, 330, 3, 948, 800, 4, 234, 435, および Re 26, 433を含む多くの特許中に記載されている。

【0109】多くの副範疇のカルボン酸無灰分散剤がある。好適な型を構成しているそのような副範疇は、スクシン基が炭素数が少なくとも30のヒドロカルビル置換基、一般的にはアルケニル置換基、を含有しているようなポリアミンスクシンアミド類およびより好適にはポリアミンスクシンイミド類からなっている。これらの分散剤は一般的には、ポリアミンをアルケニル琥珀酸または無水物、例えばポリイソブテニル琥珀酸および無水物、と反応させることにより製造され、ここでポリイソブテニル基は500-5,000の、好適には700-2,500の、より好適には700-1,400の、そして典型的には800-1,300の範囲の、数平均分子量を有している。そのような化合物の製造において使用されるポリアミンは、炭化水素一置換された琥珀酸または例えば無水物、低級アルキルエステル、酸ハライド、もしくは酸-エステルの如きその酸誘導体との反応に対してイミド基を製造可能な少なくとも1個の第一級アミノ基を含有している。そのようなカルボン酸無灰分散剤の製造における使用に適しているポリアミン類の記載は文献中にたくさんある。例えば、そのようなカルボン酸無灰分散剤の製造における使用に適している簡単なポリアミン類だけでなくアミド-アミン付加物も記載している米国特許番号5,034,018を参照のこと。そのような分散剤の代表例は米国特許番号3,172,892, 3,202,678, 3,216,936, 3,219,666, 3,254,025, 3,272,746, 4,234,435, および5,034,018中に示されている。ここで使用されている「スクシンイミド」という語は、アミン反応物(類)および炭化水素一置換されたカルボン酸または無水物(もしくは同様な酸誘導体)反応物(類)の間の反応からの完了した反応生成物を包括す

ることを意味しており、そして生成物が第一級アミノ基および無水物部分の反応から得られる型のイミド結合の他にアミド、アミジン、および/または塩結合を有する化合物も包括することを意図している。

【0110】本発明の組成物中で使用できる他の副範疇のカルボン酸無灰分散剤には、1-20個の炭素原子および1-6個のヒドロキシル基を含有しているアルコール類のアルケニル琥珀酸エステル類およびジエステル類が包含される。代表例は米国特許番号3,331,776, 3,381,022, および3,522,179中に記載されている。これらのエステル類のアルケニル琥珀酸部分は上記のスクシンイミド類のアルケニル琥珀酸部分に対応している。エステル類の製造において有用なアルコール類には、メタノール、エタノール、2-メチルプロパノール、オクタデカノール、エイコサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、ソルビトール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、1,1,1-トリメチロールブタン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリットなどが包含される。

【0111】琥珀酸エステル類は、アルケニル琥珀酸、無水物または低級(例えばC₁-C₄)アルキルエステルをアルコールと共に、水または低級アルカノールを蒸留除去しながら、単に加熱することにより、容易に製造することができる。酸-エステル類の場合には、比較的少ないアルコールが使用される。実際に、無水アルケニル琥珀酸から製造された酸-エステル類は水を発生しない。他の方法では、アルケニル琥珀酸または無水物を適当な酸化アルキレン、例えば酸化エチレン、酸化プロピレンなど、およびそれらの混合物、と単に反応させることができる。

【0112】本発明の組成物の製造において有用なさらに他の副範疇のカルボン酸無灰分散剤は、アルケニル琥珀酸エステル-アミド混合物からなっている。これらは、上記のアルケニル琥珀酸類、無水物または低級アルキルエステル類などをアルコールおよびアミンと共に連続的にまたは混合物状態で加熱することにより、製造することができる。上記のアルコール類およびアミン類がこの態様において有用である。一方、アミノアルコール類を単独でまたはアルコールおよび/またはアミンと共に使用してエステル-アミド混合物を製造することもできる。アミノアルコールは1-20個の炭素原子、1-6個のヒドロキシ基および1-4個のアミン窒素原子を含有することができる。例は、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エタノール-ジエチレントリアミン、およびトリメチロールアミノメタンである。適しているエステル-アミド混合物の代表例は米国特許番号3,184,474, 3,576,743, 3,632,51

1、3,804,763、3,836,471、3,862,981、3,936,480、3,948,800、3,950,341、3,957,854、3,957,855、3,991,098、4,071,548、および4,173,540中に参照されている。

【0113】上記の他のカルボン酸無灰分散剤の場合の如く、無水アルケニル琥珀酸または同様なアシル化剤は500-5,000の、好適には700-2,500の、より好適には700-1,400の、そして特に800-1,200の、数平均分子量を有するポリオレフィン、好適にはポリイソブテン、から誘導される。同様に、ポリアルケニル置換基中の残存不飽和を例えば水素化、硫化などにより反応部位として使用することもできる。

【0114】重合体状ポリアミン分散剤は、塩基性アミン基および油性基（例えば、炭素数が少なくとも8の懸垂アルキル基）を含有している重合体である。そのような物質にはデシルメタクリレート、ビニルデシルエーテルまたは相対的に高分子量のオレフィンとアミノアルキルアクリレートおよびアミノアルキルアクリルアミド類との三元共重合体が包含されるが、それらに限定されるものではない。重合体状ポリアミン分散剤の例は下記の特許中に示されている：米国特許番号3,329,658、3,449,250、3,493,520、3,519,565、3,666,730、3,687,849、および3,702,300。

【0115】上記の種々の無灰分散剤を1種以上の適当な試薬、例えば尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、低分子量二塩基性酸類、ニトリル類、エポキシド類、燐酸類、燐酸エステル類、ホウ素化合物類など、を用いる後処理にかけることができる。そのような後処理された無一分散剤を本発明の組成物の製造において使用することができる。後処理工程および後処理された無灰分散剤の例は下記の特許中に示されている：米国特許番号3,036,003、3,200,107、3,216,936、3,256,185、3,278,550、3,312,619、3,366,569、3,367,943、3,373,111、3,403,102、3,442,808、3,455,831、3,455,832、3,493,520、3,502,677、3,513,093、3,573,010、3,579,450、3,591,598、3,600,372、3,639,242、3,649,229、3,649,659、3,702,757、および3,708,522、および4,971,598。

【0116】例えばε-カプロラク톤の如きC₅-C₇ラクトン類および任意に例えば米国特許番号4,971,711中に記載されているものの如き他の後処理剤で後処理されているヒドロキシアリールスクシンイミド類のマンニヒ-塩基誘導体類を使用することもできる。他

の同様な物質に関しては、関連米国特許番号4,820,432、4,828,742、4,866,135、4,866,139、4,866,140、4,866,141、4,866,142、4,906,394、および4,913,830を参照のこと。

【0117】C) 酸化防止剤 ほとんどの油性組成物は、組成物を空気の下で特に高温において早期変性から保護するために、一般的量の1種以上の酸化防止剤を含有するであろう。典型的な酸化防止剤には、障害されたフェノール系酸化防止剤、第二級芳香族アミン酸化防止剤、硫化されたフェノール系酸化防止剤、油性性の銅化合物、燐-含有酸化防止剤などが包含される。

【0118】例示用の立体障害されたフェノール系酸化防止剤には、オルト-アルキル化されたフェノール系化合物、例えば2,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール、2,4,6-トリ-ターシャリー-ブチルフェノール、2-ターシャリー-ブチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノール、2-メチル-6-ターシャリー-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-ターシャリー-ブチルフェノール、4-(N,N-ジメチルアミノメチル)-2,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール、2-メチル-6-スチリルフェノール、2,6-ジ-スチリル-4-ニルフェノール、並びにそれらの同族体および類似体が包含される。2種以上のそのような単核フェノール化合物の混合物も適している。

【0119】メチレン-架橋されたアルキルフェノール類も有用であり、そしてこれらは単独でもしくは互いに組み合わせてまたは立体障害された架橋されていないフェノール化合物と組み合わせて使用することができる。例示用のメチレン架橋された化合物には、4,4'-メチレンビス(6-ターシャリー-ブチル-o-クレゾール)、4,4'-メチレンビス(2-ターシャリー-アミル-o-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリー-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール)、および同様な化合物が包含される。例えば米国特許番号3,211,652中に記載されている如きメチレン-架橋されたアルキルフェノール類の混合物が好適である。

【0120】アミン酸化防止剤、特に油性の芳香族第二級アミン類、を使用することもできる。芳香族第二級モノアミン類が好適であるが、芳香族第二級ポリアミン類も適している。例示用の芳香族第二級モノアミン類には、ジフェニルアミン、それぞれの炭素数が約16までの1もしくは2個のアルキル置換基を有するアルキルジフェニルアミン類、フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、それぞれの炭素数が約1

10

20

30

40

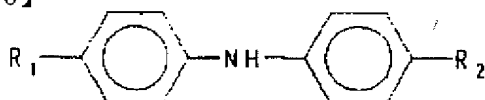
50

6までの1もしくは2個のアルキルもしくはアラルキル基を有するアルキルもしくはアラルキル置換されたフェニル- α -ナフチルアミン、それぞれの炭素数が約16までの1もしくは2個のアルキルもしくはアラルキル基を有するアルキルもしくはアラルキル置換されたフェニル- β -ナフチルアミン、並びに同様な化合物が包含される。

【0121】好適な型の芳香族アミン酸化防止剤は、一般式

【0122】

【化6】



【0123】〔式中、 R_1 は炭素数が8-12の（より好適には8もしくは9の）アルキル基（好適には分枝鎖状アルキル基）であり、そして R_2 が水素原子または炭素数が8-12の（より好適には8もしくは9の）アルキル基（好適には分枝鎖状アルキル基）である〕のアルキル化されたジフェニルアミンである。最も好適には、 R_1 および R_2 は同一である。そのような好適な化合物はナウガルベ438Lとして商業的に入手可能であり、それは主としてノニル基が分枝鎖状である4,4'-ジノニルジフェニルアミン（すなわちビス(4-ノニルフェニル)アミン）であると理解されている物質である。

【0124】本発明の組成物中で含有するための他の有用な型の酸化防止剤は、例えば一塩化硫黄をフェノール類の液体混合物-フェノール類の混合物の少なくとも約50重量%が1種以上の反応性の障害されたフェノール類から構成されている-と1モルの反応性の障害されたフェノール当たり約0.3-約0.7グラム原子の一塩化硫黄を与えるような割合で反応させて液体生成物を製造することにより製造されるものの如き1種以上の液体の部分的に硫化されたフェノール系化合物からなっている。そのような液体生成物組成物の製造において有用な典型的なフェノール混合物には、重量で約75%の2,6-ジターシャリーブチルフェノール、約10%の2-ターシャリーブチルフェノール、約13%の2,4,6-トリターシャリーブチルフェノール、および約2%の2,4-ジターシャリーブチルフェノールを含有している混合物が包含される。反応は発熱性であり、従って好適には約15℃-約70℃の範囲内にそして最も好適には約40℃-約60℃の間に保たれる。

【0125】異なる酸化防止剤の混合物を使用することもできる。適当な混合物は、(i) 25℃において液体状態の少なくとも3種の立体障害されたターシャリーブチル化された1価フェノール類の油性混合物、(ii) 少なくとも3種の立体障害されたターシャリーブチル化

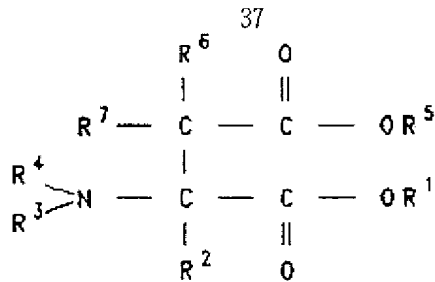
されたメチレン-架橋されたポリフェノール類の油性混合物、および(iii) アルキル基が炭素数が8-12の分枝鎖状アルキル基である少なくとも1種のビス(4-アルキルフェニル)アミンの組み合わせからなっており、(i) (ii) および(iii) の割合は重量基準で1重量部の成分(iii) 当たり3.5-5.0部の成分(i) および0.9-1.2部の成分(ii) の範囲に入るものである。

【0126】D) 錆抑制剤 本発明の組成物は適当量の錆抑制剤を含有することもできる。これは第一鉄金属表面の腐食を抑制する性質を有する単一化合物であってもまたは化合物類の混合物であってもよい。そのような物質には、油性のモノカルボン酸類、例えば2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレイン酸、リノール酸、ベヘン酸、セロチン酸など、並びに例えばトール油脂肪酸類、オレイン酸、リノレイン酸などから製造されたものの如き二量体および三量体酸類を含む油性のポリカルボン酸類が包含される。他の適当な腐食抑制剤には、アルケニル基の炭素数が10以上であるアルケニル琥珀酸類、例えばテトラプロペニル琥珀酸、テトラデセニル琥珀酸、ヘキサデセニル琥珀酸など、600-3000の分子量範囲の長鎖 α , ω -ジカルボン酸類、並びに他の同様な物質が包含される。この型の生成物は最近では種々の商業源、例えばウィティコ・ケミカル・コーポレーションのフムコ・ケミカル・ディヴィジョンによりヒストレン商標でそしてエメリー・ケミカルズによりエンポール商標で販売されている二量体および三量体酸類、から入手することができる。他の有用な型の酸性腐食抑制剤は、アルケニル基中の炭素数が8-24のアルケニル琥珀酸類と例えばポリグリコール類の如きアルコール類との半エステル類である。そのようなアルケニル琥珀酸類の対応する半アミド類も有用である。酸性形で加えられるが、これらのカルボン酸型腐食抑制剤のカルボン酸基の一部または全部は組成物中に存在している過剰のアミンにより中和されているかもしれない。他の適当な腐食抑制剤には、エーテルアミン類、酸性ホスフェート類、アミン類、ポリエトキシ化された化合物、例えばエトキシ化されたアミン類、エトキシ化されたフェノール類、およびエトキシ化されたアルコール類、イミダゾリン類、などが包含される。これらの型の物質は当技術の専門家に良く知られており、そして多くのそのような物質が商業製品として入手可能である。

【0127】他の有用な腐食抑制剤は、式：

【0128】

【化7】



【0129】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 および R^7 のそれぞれは独立して水素原子または炭素数が1-30のヒドロカルビル基であり、そしてここで R^3 および R^4 のそれぞれは独立して水素原子、炭素数が1-30のヒドロカルビル基、または炭素数が1-30のアシル基である〕により表されるアミノ琥珀酸類またはそれらの誘導体類である。基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、ヒドロカルビル基の形状である時には、例えばアルキル、シクロアルキルまたは芳香族含有基であることができる。好適には、 R^1 および R^5 は同一もしくは異なる炭素数が1-20の直鎖もしくは分枝鎖状の炭化水素基である。最も好適には、 R^1 および R^5 は炭素数が3-6の飽和炭化水素基である。 R^2 、または R^3 もしくは R^4 、 R^6 および R^7 は、ヒドロカルビル基の形状である時には、好適には同一もしくは異なる直鎖もしくは分枝鎖状の飽和炭化水素基である。好適には、 R^1 および R^5 が炭素数が3-6の同一もしくは異なるアルキル基であり、 R^2 が水素原子であり、そして R^3 もしくは R^4 が炭素数が15-20のアルキル基または炭素数が2-10の飽和もしくは不飽和カルボン酸から誘導されたアシル基であるアミノ琥珀酸のジアルキルエステルをが使用される。

【0130】最も好適なアミノ琥珀酸誘導体類は、 R^1 および R^5 がイソブチルであり、 R^2 が水素原子であり、 R^3 がオクタデシルおよび/またはオクタデセニルであり、そして R^4 が3-カルボキシ-1-オキソ-2-プロペニルである上記式のアミノ琥珀酸のジアルキルエステルである。そのようなエステル中では、 R^6 および R^7 は最も好適には水素原子である。

【0131】E) 発泡防止剤 適当な発泡防止剤には、シリコン類および有機重合体、例えばアクリレート重合体、が包含される。種々の発泡防止剤は、H. T. ケルナー(Kerner)による発泡抑制剤(Foam Control Agents) (ノイエス・データ・コーポレーション、1976、125-176頁)中に記載されている。例えば液体ジアルキルシリコン重合体の如きシリコン-型発泡防止剤と種々の他の物質との混合物も有効である。そのような混合物の代表は、アクリレート重合体と混合されたシリコン類、1種以上のアミン類と混合されたシリコン類、および1種以上のアミンカルボキシレート類と混合されたシリコン類である。他のそのような混合物には、ジメチルシリコン油と(i)多価アルコールの部分的脂肪酸エステル(米国特許番号3,235,49

38

8)、(ii)多価アルコールのアルコキシル化された部分的脂肪酸エステル(米国特許番号3,235,499)、(iii)ポリアルコキシル化された脂肪酸アミン(米国特許番号3,235,501)、および(iv)アルコキシル化された脂肪酸(米国特許番号3,235,502)との組み合わせが包含される。

【0132】F) 摩擦改変剤 これらの物質には、例えば米国特許番号4,356,097中に開示されているようなアルキルホスホネート類、ヨーロッパ特許公告番号20037中に開示されているようなアンモニアまたはアルキルモノアミン類から誘導された脂肪酸ヒドロカルビル-置換されたスクシンイミド類、米国特許4,105,571中に開示されているような二量体酸エステル類、オレアミドなどの物質が包含される。そのような添加剤は、使用時には、一般的に0.1-5重量%の量で存在している。オレイン酸グリセロール類が燃料経済性添加剤の他の例であり、そしてこれらは普通は非常に少量で、例えば調合油の重量を基にして0.05-0.2重量%で、存在している。

【0133】他の適当な摩擦改変剤には、脂肪酸アミン類またはエトキシル化された脂肪酸アミン類、脂肪酸脂肪酸アミド類、脂肪酸カルボン酸類、脂肪酸カルボン酸エステル類、脂肪酸カルボン酸エステル-アミド類、脂肪酸ホスフェート類、脂肪酸チオホスホネート類、脂肪酸チオホスフェートなどが包含され、ここでは化合物を適切に油溶性にするために脂肪酸基は一般的に約8個より多い炭素原子を含有している。

【0134】本発明の実施において使用することのできる望ましい摩擦改変剤添加剤組み合わせ物はヨーロッパ特許公告番号389,237中に記載されている。この組み合わせ物は長鎖スクシンイミド誘導体および長鎖アミドの使用を含んでいる。

【0135】G) 密封膨潤剤 組成物の密封性能(エラストマー相容性)を改良するために、添加剤を本発明の組成物中に加えることができる。この型の既知物質には、ジアルキルジエステル類、例えばセバシン酸ジオクチル、例えばパナソルAN-3Nの如き適当な粘度の芳香族炭化水素類、例えばルブリゾル730の如き製品、例えばヘンケル・コーポレーションのエメリー・グループからのエメリー2935、3936および2939エステル類並びにハトコ・コーポレーションからのハトコル2342、2962、2925、2938、2939、2970、3178、および4322ポリオールエステル類の如きポリオールエステル類が包含される。一般的に述べると、最も適しているジエステル類には、 C_8 - C_{15} アルカノール類のアジピン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、およびセバシン酸エステル類(またはそれらの混合物)、並びに C_4 - C_{15} アルカノール類のフタル酸エステル類(またはそれらの混合物)が包含される。2種以上の型のジエステル類(例えばアジピ

ン酸ジアルキル類およびアゼライン酸ジアルキル類など)の混合物を使用することもできる。そのような物質の例には、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸のn-オクチル、2-エチルヘキシル、イソデシルおよびトリデシルジエステル類、並びにフタル酸のn-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルおよびトリデシルジエステル類が包含される。

【0136】H) 粘度指数改良剤 要求される粘度等級により、潤滑剤組成物は1種以上の粘度改良剤(しばしば溶媒または担体流体中溶液の形状で供給される重合体状物質)を含有することができる。多くの型のそのような使用のための既知物質の中には、例えば窒素-含有重合体でグラフト化された炭化水素重合体、オレフィン重合体、例えばポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、水素化された重合体、並びにスチレンとイソプレンおよび/またはブタジエンとの共重合体および三元共重合体、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの重合体、アルキルメタクリレートとN-ビニルピロリドンまたはジメチルアミノアルキルメタクリレートとの共重合体、エチレン-プロピレンと例えばさらにアルコールもしくはアルキレンポリアミンと反応させることもできる無水マレイン酸の如き活性単量体との後-グラフト化された重合体、アルコール類および/またはアミン類で後-処理されたスチレン/無水マレイン酸重合体などがある。

【0137】本発明の組成物中で使用するのに適している分散剤および粘度指数改良剤の活性を組み合わせている分散剤粘度指数改良剤は、例えば、米国特許番号3,702,300、4,068,056、4,068,058、4,089,794、4,137,185、4,146,489、4,149,984、4,160,739、4,519,929、5,035,819、5,035,820、5,035,821、および5,035,822中に記載されている。

【0138】粘度指数改良剤または分散剤粘度指数改良剤を使用する時には、F Z Gすなわちカートーオルバーン剪断安定性リグにより測定された高い剪断安定性を示す物質を使用することが好ましい。ルブリゾル3174添加剤(ルブリゾル・コーポレーション)およびハイテグ630添加剤(エチル・ペトロリウム・アディティブス・リミテッド、エチル・ペトロリウム・アディティブス・インコーポレーテッド、エチルS.A.、エチル・カナダ・リミテッド)が高い剪断安定性を有する粘度指数改良剤の例である。

【0139】I) 注入点降下剤 本発明の組成物中に含むことのできる他の有用な型の添加剤は1種以上の注入点降下剤である。組成物の低温性質を改良するための油を基にした組成物中での注入点降下剤の使用は当技術で既知である。例えば、C.V.スマルヒアー(Smalheer)お

よびR.ケネディ・スミス(Kenndy Smith)による潤滑剤添加剤(Lubricant Additives)(レチウス-ハイルス・カンパニー・パブリッシャーズ、クリーヴランド、オハイオ、1967)、C.T.ボナー(Boner)によるギアおよびトランスミッション潤滑剤(Gear and Transmission Lubricants)(レンホルド・パブリッシング・コーポレーション、ニューヨーク、1964)、およびM.W.ランネイ(Ranney)による潤滑剤添加剤(Lubricant Additives)(ノイエス・データ・コーポレーション、ニュージャージー、1973)の本を参照のこと。本発明の組成物中で注入点降下剤として満足のいくように機能する型の化合物の中には、ポリメタクリレート類、ポリアクリレート類、ハロパラフィンワックスと芳香族化合物との縮合生成物、並びにビニルカルボキシレート重合体がある。フマル酸ジアルキル、脂肪酸のビニルエステルおよびビニルアルキルエーテルを重合することにより製造される三元共重合体も注入点降下剤として有用である。そのような重合体の製造用技術およびそれらの使用は米国特許番号3,250,715中に開示されている。

【0140】J) 他の金属腐食抑制剤 例えば鉛、カドミウム、アルミニウム、マグネシウム、銀、亜鉛およびそれらの合金などの如き金属類を保護するために、特殊な腐食抑制剤を使用することができる。これらには、没食子酸エステル類、フタル酸エステル類などが包含される。

【0141】多くの他の型の添加剤を本発明の組成物中で使用することができるため、本発明の組成物中で使用できる他の添加剤の上記の記載(A-J)は限定用と考えるべきではない。唯一の条件は、そのような他の添加剤が本発明の組成物の性能に過度に悪影響を与えずそしてそれらがここで使用されている他の添加剤と適切な相容性を示すことである。

【0142】基質油

本発明の添加剤組み合わせを広範囲の潤滑剤および機能性流体中に適当な活性成分濃度を与えるのに有効な量で加えることができる。基質油は、石油(またはタール砂、石炭、シャールなど)から誘導される潤滑粘度の炭化水素油だけでなく、適当な粘度の天然油、例えばなたね油、並びに合成油、例えば水素化されたポリオレフィン油、ポリ- α -オレフィン類(例えば水素化されたまたは水素化されていない α -オレフィンオリゴマー類、例えば水素化されたポリ-1-デセン)、ジカルボン酸類のアルキルエステル類、ジカルボン酸の複合エステル類、ポリグリコールおよびアルコール、炭酸もしくは燐酸のアルキルエステル類、ポリシリコン類、フルオロ炭化水素油、並びに鉱物性、天然および/または合成油類のいずれかの割合の混合物などであってもよい。この開示用の「基質油」という語には全ての前記のものが包含される。

【0143】従って本発明の添加剤組み合わせ物を、潤

滑粘度の基質油が鉱油、合成油、他たお植物性油の如き天然油、またはそれらの混合物、例えば鉱油と合成油の混合物、であるような潤滑油および機能性流体組成物、例えば自動車のクランクケース潤滑油、自動車のトランスミッション流体、ギア油、水圧油、カッティング油などの中で使用することができる。

【0144】適している鉱油類には、湾岸、中部大陸、ペンシルバニア、カリフォルニア、アラスカ、中西部、北海などを含むいずれの粗製油源から精製されていてもよい適当な粘度のものが包含される。鉱油の処理においては標準的精製操作を使用することができる。本発明の組成物中で有用な一般的型の石油の中には、ソルベントニュートラル類、ブライストック類、シリンダーストック類、残渣油類、水素分解されたベースストック類、ペール油類を含むパラフィン油類、および溶媒抽出されたナフテン系油類がある。そのような油類およびそれらの配合物は当技術の専門家に広く知られている多数の一般的技術により製造することができる。

【0145】上記の如く、基質油は1種以上の合成油から本質的になっていることもできまたはそれらの一部を含むこともできる。適切な合成油の中には、 C_2-C_{12} オレフィン類のホモおよび共重合体、モノアルコール類およびポリアルコール類の両者のカルボン酸エステル類、ポリエーテル類、シリコン類、ポリグリコール類、シリケート類、アルキル化された芳香族類、カーボネート類、チオカーボネート類、オルトホルメート類、ホスフェート類およびホスファイト類、ベレート類およびハロゲン化された炭化水素類がある。そのような油類の例は、 C_2-C_{12} モノオレフィン系炭化水素類、アルキル化されたベンゼン類（例えば、ドデシルベンゼン類、ジドデシルベンゼン類、テトラ出ベンゼン類、ジニルベンゼン類、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン類、ワックス-アルキル化されたナフタレン類）、並びにポリフェニル類（例えば、ビフェニル類、ターフェニル類）のホモおよび共重合体である。

【0146】末端ヒドロキシ基がエステル化、エーテル化などにより改質されている酸化アルキレン重合体および共重合体並びにそれらの誘導体類が、別の種類の合成油を構成している。これらの例は、例えば酸化エチレンまたは酸化プロピレンの如き酸化アルキレンの重合により製造される油類、これらのポリオキシアルキレン重合体のアルキルおよびアリールエーテル類（例えば1000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、500-1000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、1000-1500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル）、またはそれらのモノおよびポリカルボン酸エステル類、例えば酢酸エステル、混合 C_3-C_6 脂肪酸エステル類、またはテトラエチレングリコールの C_{18} オキシ酸ジエステルである。

【0147】他の適している種類の合成油類は、ジカルボン酸類（例えばフタル酸、琥珀酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体）と種々のアルコール類（例えばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール）とのエステル類からなっている。これらのエステル類の個々の例には、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジドデシル、アジピン酸ジ（トリデシル）、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）、セバシン酸ジラウリル、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソ（エオコシル）、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、並びに1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチレンヘキサン酸と反応させることにより製造された複合エステルが包含される。

【0148】使用できる他のエステル類には、 C_3-C_{18} モノカルボン酸およびポリオール類並びにポリオールエーテル類、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットおよびジペンタエリトリット、から製造されたものが包含される。トリペラルゴン酸トリメチロールプロパン、テトラカブロン酸ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン、カプリル酸およびセバシン酸から製造されたエステル、並びに C_4-C_{14} ジカルボン酸と1種以上の脂肪族2価 C_3-C_{12} アルコール類から誘導されるポリエステル類、例えばアゼライン酸もしくはセバシン酸および2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオールから誘導されるポリエステル類、が例として挙げられる。

【0149】ケイ素を基にした油類、例えばポリアルキルー、ポリアリールー、ポリアルコキシー、またはポリアリーロキシシロキサン油類、およびシリケート油類、例えばテトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ（2-エチルヘキシル）シリケート、テトラ（p-ターシャリーブチルフェニル）シリケート、ポリ（メチル）シロキサン類、およびポリ（メチルフェニル）シロキサン類、が他の種類の合成潤滑剤を構成している。他の合成潤滑油類には、燐-含有酸類の液体エステル類（例えば、燐酸トリクレシル、燐酸トリオクチル、亜燐酸トリフェニル、およびデカンホスホン酸のジエチルエステル）が包含される。

【0150】基質油類としてまたは基質油類の成分として有用なものは、 C_3-C_{16} α -オレフィン類の水素化されたもしくは水素化されていない液体オリゴマー類、例えば1-デセンから製造される水素化されたもしくは水素化されていないオリゴマー類である。そのような液体オリゴマー性1-アルケン炭化水素類の製造方法は既

知でありそして文献中に報告されている。例えば、米国特許番号3,749,560、3,763,244、3,780,128、4,172,855、4,218,330、4,902,846、4,906,798、4,910,355、4,911,758、4,935,570、4,950,822、4,956,513、および4,981,578を参照のこと。さらに、この型の水素化された1-アルケンオリゴマー類は、例えば商標表示エチルフロ162、エチルフロ164、エチルフロ166、エチルフロ168、エチルフロ170、エチルフロ174、およびエチルフロ180ポリ- α -オレフィン油類（エチル・コーポレーション、エチル・カナダ・リミテッド、エチル S. A.）で商業製品として入手可能である。与えられた基質油の粘度を調節するために、そのような物質の配合物を使用することもできる。適当な1-アルケンオリゴマー類は他の供給業者からも入手可能である。良く知られている如く、この型の水素化されたオリゴマー類はたとえあるとしても少量の残存エチレン系不飽和を含有している。

【0151】好適なオリゴマー類は、フリーデル・クラフツ触媒（特に水またはC₁₋₂₀ アルカノールで促進された三弗化ホウ素）の使用によりそしてその後の例えば前記の米国特許中に記載されているような工程を使用して製造されたオリゴマーの接触水素化により製造される。

【0152】水素化して適当な油性の液体を与える1-アルケン炭化水素類のオリゴマー類を製造するために使用できる他の触媒系には、チーグラ触媒、例えばエチルアルミニウムセスキクロライドと四塩化チタン、アルミニウムアルキル触媒、シリカもしくはアルミナ担体上の酸化クロム触媒、並びに三弗化ホウ素触媒オリゴマー化を有機過酸化物を用いる処理により行う系が包含される。

【0153】本発明に従うと、生じる配合物が適当な相容性を有しておりそして望ましい物理的性質を有している限り、1種以上の液体の水素化された1-アルケンオリゴマーを他の適当な粘度を有する油性物質と組み合わせて使用することもできる。

【0154】ある種の用途、例えば基質油の酸化または熱による変性が起きないような条件下での使用、のためには、水素化されていない1-アルケンオリゴマー類を基質油としてまたは基質油配合物中の成分として使用することができる。

*

* 【0155】基質油としてまたは基質油の成分として使用できる代表的な天然油には、ヒマシ油、オリーブ油、落花生油、なたね油、トウモロコシ油、ごま油、綿実油、大豆油、ひまわり油、麻油、あまに油、桐油、オイシカ油、ジョジョバ油など、が包含される。そのような油類は希望により部分的または完全に水素化することができる。

【0156】本発明の組成物中で使用される基質油類は、(i) 1種以上の鉱油類、(ii) 1種以上の合成油類、(iii) 1種以上の天然油類、または(iv) (i) と(ii) の、または(i) と(iii) の、または(ii) と(iii) の、または(i)、(ii) および(iii) の配合物からなってもよいということは、これらの種々の型の油類が必ずしも互いに等量であることを意味しない。ある型の基質油類をある組成物中でそれらが有する特殊な性質、例えば生劣化性、高温安定性、不燃性または特殊金属（例えば銀もしくはカドミウム）に対する腐食性のないこと、のために使用することができる。他の組成物では、他の型の基質油が入手性または低価格の理由から好適であるかもしれない。従って、専門技術者は上記で論じられている種々の型の基質油類を本発明の組成物中で使用できるがそれらは必ずしも各場合とも互いに機能的に等しい必要がないということを認識するであろう。

【0157】割合および濃度

一般的に、本発明の添加剤組成物の成分類は油性液体（例えば潤滑油および機能性流体）中では基質油または流体の性能特性および性質を改良するのに充分な少量で使用される。遊離アミンを使用する時には、最も好適には使用量は製造される完成添加剤濃縮物のpH（下記の如くして測定される）を6-8の範囲内にさせるのに充分な量である。他の成分類の量は、使用される基質油または流体の粘度特性、完成生成物中で望まれる粘度特性、完成生成物が意図する作業条件、および完成生成物中で望まれる性能特性の如き因子に従い変動するであろう。しかしながら、一般的に述べると基質油または流体中の下記の濃度（重量%）の成分類（活性成分類、すなわちしばしばそれに伴われる希釈剤以外のもの）が例示される。

【0158】

【表1】

	典型的範囲	好適範囲
マンニツヒ塩基	0.1 - 3	0.2 - 2
S-含有抗摩耗/極圧剤	0.1 - 6	1 - 4
P-含有抗摩耗/極圧剤	0.1 - 3	0.1 - 2
カルボン酸のアミン塩	0 - 1	0.01 - 2
遊離アミン	0 - 2	0 - 1
ジチオ磷酸トリヒドロカルビル	0 - 3	0 - 2
抗乳化剤	0 - 1	0 - 0.2

45

Cu 腐食抑制剤
 他のP-含有抗摩耗/極圧剤
 補助的無灰分散剤
 酸化防止剤
 補助的錆抑制剤
 発泡防止剤
 摩擦改変剤
 密封膨潤剤
 粘度指数改良剤
 注入点降下剤
 他の金属腐食抑制剤

46

0 - 0.5 0.01 - 0.2
 0 - 0.7 0.05 - 0.4
 0 - 3 0 - 2
 0 - 2 0 - 1
 0 - 2 0.02 - 1
 0 - 0.3 0.0002 - 0.1
 0 - 3 0 - 1
 0 - 20 0 - 10
 0 - 20 0 - 15
 0 - 2 0 - 1
 0 - 1 0 - 0.5

ある種の添加剤はそれらが使用される配合物中で1種より多い性質に寄与できる多機能性添加剤であることに注目すべきである。従って、本発明の組成物中で多機能性添加剤成分を使用する時には、使用量はもちろんそれから望まれる機能(類)および結果(類)を得るのに充分なものでなければならない。

【0159】個々の成分類を別個に基質油もしくは流体中に配合できまたは希望により種々の副組み合わせで配合できるということは認識されよう。さらに、そのような成分類を希釈剤中の別個の溶液の形状で配合させることもできる。粘度指数改良剤および/または注入点降下剤(これらは多くの場合他の成分類と別に配合されている)を除いては、他の選択された成分類を本発明の添加剤濃縮物の使用により基質油中に配合することが好適であり、その理由はこれが配合操作を簡単にし、配合誤差の可能性を減少させ、そして全体的濃縮物により供される相容性および溶解性に有利であるからである。

【0160】本発明の添加剤濃縮物は個々の成分類を上記の表の濃度に一致する完成油または流体配合物を生成するのに比例した量で含有しているであろう。ほとんどの場合、添加剤濃縮物は濃縮物の取り扱いおよび配合を促進させるために1種以上の例えば軽質鉱油の如き希釈剤を含有しているであろう。従って、80重量%までの1種以上の希釈剤または溶媒を含有している濃縮物を使用することができる。

【0161】本発明により供される油性液体は種々の用途で 사용할 ことができる。例えば、それらはクランクケース潤滑剤、ギア油、水圧流体、手動式トランスミッション流体、自動式トランスミッション流体、切断および機械製作用流体、制動流体、衝撃吸収流体、熱伝達流体、冷却油、変圧器油、などとして使用することができる。該組成物は特に自動車および工業用ギア油としての使用に適している。

【0162】配合

本発明の組成物を製造するためには、調合または配合操作で使用するそれぞれの個別成分類を購入または合成する。1種以上のそのような成分類が商業的に製造されていない時以外は、本発明の組成物中で使用される成分類をできるだけ購入することが一般的に簡単であり、そし

て好ましい。1種以上の成分類を合成しようと希望するなら、ここで引用されている文献中に記されている合成工程を使用することができるがそれらに限定されるものではない。ある場合には、成分類をその場で混合物中に加えられる成分類間のまたはそれらの中でのその場での反応により製造することができる。例えば、配合容器中に例えば硫化されたイソブチレンおよび1種以上のアミンの如き物質を加え、その後に1種以上の亜磷酸水素ジヒドロカルビルを加えることにより、モノチオ磷酸エステル類のアミン塩類をその場で製造することができる。

【0163】調合または配合操作は比較的簡単であり、そして必要ならまたは望ましいなら乾燥不活性雰囲気を用いて適当な容器または器中で適当な割合の選択された成分類と一緒に混合することを含んでいる。当技術の専門家は添加剤濃縮物および潤滑剤組成物の調合および配合用に適している工程を認識しておりそして慣れている。一般的には、もちろんある時間に配合される成分類が互いに非相容性または過度に反応性でない限り、配合タンクまたは容器への成分類の添加順序は厳密なものではない。配合操作を促進させるためには、例えば機械的攪拌装置を用いるような攪拌が望ましい。しばしば、成分類の添加中または添加後に温度を大体40-60℃に、そして好適には約60℃以下に、保つのに十分な熱を配合容器に適用することが助けになる。同様に、高粘性成分類をさらに流体性としそしてそれにより配合容器の中へのそれらの添加を促進させるためおよび生じる混合物をさらに攪拌または配合し易くするために、それらを配合容器に加える前に適当な温度に予備加熱することが時には助けになる。当然、相当量の熱変性または望ましくない化学的相互作用を生じないように配合操作中に使用される温度を調節すべきである。

【0164】本発明の潤滑剤組成物の製造時には、攪拌しながら且つ中程度に高められた温度を適用しながら添加剤成分類を基質油に加えることが一般的に望ましく、その理由はこれが成分類の油中への溶解および生成物の均一性の達成を促進させるからである。

【0165】下記の実施例は好適な添加剤濃縮物およびそのような濃縮物を含有している油性組成物を説明するものである。これらの実施例は本発明を限定しようとす

るものではなく、そして限定用であると考えべきではない。

【0166】

【実施例】

実施例1

反応容器に、38.0部の硫化されたイソブチレン、14.0部のジシクロペンタジエンとモル基準でアルキル基の40%がイソプロピルであり、40%がイソブチルでありそして20%が2-エチルヘキシルであるようなジチオ磷酸-0,0-ジアルキルエステルとの反応により製造された生成物、4.76部の亜磷酸水素ジブチル、並びに1.5部の磷酸2-エチルヘキシルを充填した。添加中に、反応容器の成分類を攪拌しそして30℃に10分間保った。この混合物に6.0部のプリメン⁸ 81-Rアミン(C₁₂-C₁₄ 範囲のターシャリー-アルキル第一級アミン混合物; ローム・アンド・ハース)を加え、そして熱を適用せずに混合物を20分間攪拌した。次にさらに4.9部のこのターシャリー-アルキルモノアミン生成物を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しながら50℃に1時間保った。容器の内容物を40℃に冷却しながら、4.31部のオレイン酸および0.58部のM530発泡防止剤(モンサント・カンパニーの発泡防止剤濃縮物)を加えた。次に、最終段階でそして熱を適用せずに、1.8部の2-ターシャリー-ドデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.3部のアモコ9250添加剤(ホウ素化されたマンニヒ塩基無灰分散剤の48%油濃縮物であると信じられておりそして約1.1%の窒素および約0.2%のホウ素を含有しているアモコ・コーポレーションの専売製品)、0.77部のプルロニックL-121抗乳化剤(BASFの酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体)並びに10.83部のプロセスオイルを反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。鉱油中に6.5%の濃度で溶解させた時に、本発明の完成したGL-5潤滑剤は20ppmの塩素含有量を有していた。

【0167】実施例2

反応容器に、38.3部の硫化されたイソブチレン、14.3部の2-ターシャリー-ノニルポリスルフィド、5.7部の亜磷酸水素ジブチル、0.1部のトリルトリアゾール、並びに2.9部の磷酸アミルを充填した。添加中に、反応容器の成分類を攪拌しそして30℃に10分間保った。この混合物に3.7部のプリメン81-Rアミン、3.7部のC₁₆およびC₁₈ 第一級アミン類、1.0部のオクチルアミン並びに3.2部のプロセスオイルを加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に、内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のC₃₆ 二量体酸、0.6部のカプリル酸、1.0部のM530発泡防止剤および3.2部のプロセスオイルを加えた。そ

の後に、熱を適用せずに、2.7部の2-ターシャリー-ドデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.2部のアモコ9250添加剤、0.5部のプルロニックL-101抗乳化剤(BASFの酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体)、2.9部のフェノール系酸化防止剤(エチル⁸ 酸化防止剤733)並びに3.4部のプロセスオイルを反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

【0168】実施例3

反応容器に、35.8部の硫化されたイソブチレン、3.6部の亜磷酸水素ジブチル、18.9部のジシクロペンタジエンとモル基準でアルキル基の40%がイソプロピルであり、40%がイソブチルでありそして20%が2-エチルヘキシルであるようなジチオ磷酸-0,0-ジアルキルエステルとの反応により製造された生成物、並びに1.7部の磷酸2-エチルヘキシルを充填した。添加中に、反応容器の成分類を攪拌しそして30℃に10分間保った。この混合物に3.9部のC₁₆ およびC₁₈ 第一級アミン類、0.7部のオクチルアミン並びに9.1部のプロセスオイルを加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に、内容物を40℃に冷却しながら、0.7部のカプリル酸、0.7部のM544発泡防止剤(モンサント・カンパニーの発泡防止剤濃縮物)および5.8部のプロセスオイルを加えた。その後に、熱を適用せずに、12.0部のアモコ9250添加剤、1.5部の2-ターシャリー-ドデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、0.8部のケマックスHCO-5(ケマックス・インコーポレーテッドの水素化されたヒマシ油エトキシレート濃縮物)並びに4.8部のプロセスオイルを反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

【0169】実施例4

反応容器に、35.1部の硫化されたイソブチレン、3.8部の亜磷酸水素ジブチル、16.6部のジシクロペンタジエンとモル基準でアルキル基の40%がイソプロピルであり、40%がイソブチルでありそして20%が2-エチルヘキシルであるようなジチオ磷酸-0,0-ジアルキルエステルとの反応により製造された生成物、並びに1.0部の磷酸2-エチルヘキシルを充填した。添加中に、反応容器の成分類を攪拌しそして30℃に10分間保った。この混合物に3.9部のC₁₆ およびC₁₈ 第一級アミン類並びに8.3部のプロセスオイルを加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に、内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のカプリル酸、0.6部のM544発泡防止剤および8.3部のプロセスオイルを加えた。その後に、熱を適用せずに、12.8部のアモコ9250添加剤、1.3部の2-ターシ

ヤリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール並びに8.3部のプロセスオイルを反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

【0170】実施例5

下記の成分類を指定量で一緒に配合することにより、本発明のSAE 80W-90鉱油配合物を製造した：6.5%の実施例1の添加剤パッケージ、40.0%の高粘度指数115ソルベント・ニュートラル・ベース・オイル（シェル・オイル・カンパニー）、52.5%の高粘度指数650bブライト・ストック・ベース・オイル（シェル・オイル・カンパニー）、および1.0%のハイテック[®] 623添加剤（アルキルポリメタクリレート注入点降下剤、エチル・ペトロリウム・アディティブス・インコーポレーテッド、エチル・ペトロリウム・アディティブス・リミテッド、エチルS.A.、エチル・カナダ・リミテッド）。

【0171】実施例6

下記の成分類を指定量で一緒に配合することにより、本発明のSAE 80W-90鉱油配合物を製造した：3.2%の実施例1の添加剤パッケージ、95.8%の高粘度指数115ソルベント・ニュートラル・ベース・オイル（シェル・オイル・カンパニー）、1.0%のハイテック[®] 623添加剤。

【0172】実施例7

下記の成分類を指定量で一緒に配合することにより、本発明の合成油を基にした潤滑油組成物を製造した：6.5%の実施例1の添加剤パッケージ、39.9%のエチルフロ168ポリ- α -オレフィンオリゴマー油（8cStベース・オイル）（エチルフロはエチル・コーポレーションの商標である）、43.6%の低塩素型のエチルフロ174ポリ- α -オレフィンオリゴマー油（4cStベース・オイル）、および10.0%のケトジェンルーベ合成油（ケトジェンルーベはアクゾ・ケミカルズの商標である）。

【0173】本発明の好適な添加剤濃縮物のpHを測定する際に使用される工程は、組成物の試料をメタノールおよびトルエンの混合物中で希釈しそして次に水性系中で使用されているような一般的なpH探針を用いて「非-水性」pHを評価することを含んでいる。この目的用に使用される基本的装置は、電位差計、例えばCMS、カタログ番号257-902から入手可能なベックマン・インストルメンツ・インコーポレーションのベックマン・ゼロマティックIV pH計または同等物；CMS、カタログ番号39322から入手可能なガラス製指示電極0-11pH範囲または同等物；ベックマン・インストルメンツ・インコーポレーション、カタログ番号598979から入手可能な指示電極ケーブルまたは同等物；CMS、カタログ番号39420から入手可能な粉碎ガラススリブ継手を有する飽和カロメル対照電極ま

たは同等物；並びにベックマン・インストルメンツ・インコーポレーション、カタログ番号598982から入手可能な対照電極ケーブルまたは同等物、である。この工程で使用される試薬は、試薬等級のトルエン；塩化カリウム；試薬等級のメタノール；CMS、カタログ番号061-622から入手可能な緩衝溶液、pH7.00；CMS、カタログ番号061-648から入手可能な緩衝溶液、pH10.00、または同等物；CMS、カタログ番号061-614から入手可能な緩衝溶液、pH4.00、または同等物である。

【0174】工程中で使用される段階は下記の如くである。

【0175】A. 試料溶液が4.0-7.0の間のpHに入ることが予期されるなら、pH計をこれらのpH緩衝液を用いて標準化する。試料溶液が7.0-10.0の間のpHに入ることが予期されるなら、pH計をこれらのpH緩衝液を用いて標準化する。緩衝液を用いる標準化においては、最初に他の緩衝液よりも試料の予期されるpHから大きく離れたpHを有する緩衝液を用いて標準化し、そして次に他の緩衝液を使用する。

【0176】B. 測定される線状範囲を製造することが重要である。従って、線状pH目盛りを得るために調節が必要なくなるまで段階Aの全てを繰り返す。

【0177】C. 電極を蒸留水ですすぎ、そしてきれいな乾燥ティッシュで吸い取り乾燥する。

【0178】D. 頂部負荷はかりを用いて、 1.0 ± 0.05 gの試料を150mLビーカー中で重量測定する。

【0179】E. 段階式シリンダーにより50mLの1:1容量のトルエンおよびメタノールを加える。一方では、25.0mLのトルエン中に溶解させそして次に25.0mLのメタノールでさらに希釈する。

【0180】F. 攪拌棒を試料および溶媒を含有しているビーカー中に入れ、そして磁気スターの上に置く。

【0181】G. 電極を挿入し、pH計上に移動させ、そして1分間攪拌する。

【0182】H. pHを最も近い0.05 pH単位で記録する。

【0183】I. pH1より大きく記録されたなら、電極をヘプタンおよび蒸留水ですすぎ、そして次にティッシュで吸い取り乾燥し、そして次に段階F-Hを繰り返す。測定が完了した時に、電極を蒸留水ですすぎそしてそれらを貯蔵用に水のビーカー中に挿入する。

【0184】本発明の目的用の銅腐食評価は、試験しようとする添加剤濃縮物を最初に炉の中で65℃において120時間にわたり貯蔵するように改変されている標準的なASTM D-130工程を用いて実施される。次に濃縮物を試験油の中で選択された試験濃度となるまで配合し、そして試験を121℃で実施する。

【0185】以上の記載中使用されている時には、「油性」という語は当該成分が選択された基質油中に

通常温度において該成分の使用に関してここで指定されている最小濃度と少なくとも等しい濃度となるまで溶解させるのに十分な溶解度を有しているという意味で使用されている。しかしながら、好適には選択される基質油中での該成分の溶解度は該最小濃度より過剰であるが、成分が基質油中に全ての割合で可溶性である必要はない。当技術の専門家に良く知られている如く、ある種の有用な添加剤は基質油中に完全に溶解せずむしろ安定な懸濁液または分散液の形状で使用される。この型の添加剤は、それらが使用される組成物の性能または有用性を意義あるほど妨害しない限り、本発明の組成物中で使用することができる。

【0186】本発明の添加剤組成物の貯蔵安定性の増加が一連の貯蔵試験で示された。これらの試験では、実施例1中の如くして製造された添加剤組成物を周囲温度において、ある場合には大気に露呈されている解放容器中でそして他の場合には高湿度条件下の解放容器中で、貯蔵した。どちらの場合にも、6週間以上の貯蔵期間中にホウ酸沈着物は生成しなかった。一方、例えばアングラモル6043B添加剤（ザ・ラブリゾル・コーポレーション）の如きホウ素化されたスクシンイミドを含有しているギア添加剤パッケージは100%相対湿度下での2*

CRC L-60試験の結果

試験した組成物	ギア評価、スラジ	ギア評価、ワニス
実施例5	9.91	9.01
実施例6	9.95	8.71
実施例7	9.99	8.95

他のCRC L-60試験では、多くの商業的に入手可能なおよび実験用のポリイソブテンを基にした無灰分散剤が特にワニスに関するギア評価に対して劣った性能を与えることがわかった。種々の他のポリイソブテンを基にした無灰分散剤系の中では、ホウ素化されたスクシンイミドを含有している添加剤パックだけがギアワニスに関して満足のいく結果を与えた。しかしながら、ホウ素化されたスクシンイミド分散剤を含有している添加剤パッケージは、ASTM D1401試験工程にかけられた時には、相対的に劣った抗乳化剤性能を与えた。実際に、実施例5および6で使用されたプロロニックL-121などの多くの種々の抗乳化剤添加剤を含む試験では、ホウ素化されたスクシンイミドに関しては良好な結果が得られないことが見いだされた。それとは対照的に、実施例5の組成物はASTM D1401試験で良好な抗乳化剤性能を与えることが見いだされた。

【0190】本発明の潤滑剤組成物は広範囲の自動車および工業用ギア用途で使用する事ができる。そのような用途の例には、乗用車およびクロスカントリー車中のハイポイド軸および機械的ステアリング装置中での使用が包含される。別の例には、例えばトラックの如き実用車中のハイポイド軸、遊星ハブ反動軸、機械的ステアリングおよび伝達ギアボックス中での使用が包含される。

* 日間の貯蔵後に顕著なホウ酸沈着物を与えた。

【0187】上記の型の遊星ギア試験にかけると、本発明の代表的組成物は試験工程を開発した元の装置製造業者により使用されている合格対照油と同様の性能であることが見いだされた。すなわち、基質油が鉱油である二重試験では、本発明の潤滑剤（実施例5）は鉱油を基にした合格対照油が70-75時間の静止性能を与えるような条件下で75-80時間の支障のない操作を与えた。本発明の合成油を基にした潤滑剤（実施例7）も遊星ギア試験にかけた。この場合には、本発明の組成物は遊星ギア試験で100時間にわたり支障のない操作を与えた。

【0188】CRC L-60試験における清浄ギア性能の提供における本発明の組成物の有効性が、実施例5および6中の如くして製造された潤滑剤組成物を用いる試験において示された。そのような試験の結果は下表にまとめられており、ここでは10は場合により起きるかもしれないスラジ沈着またはワニス沈着のないことを示している。

【0189】

【表2】

【0191】本発明の潤滑剤組成物を使用することのできる他の系には、ピニオンおよび遊星ハブ減速ギアボックス、シンクロメッシュ・ギアボックス、馬力除去ギアおよび限定スリップ後部軸、および同調型ギアボックスが包含される。本発明の油性組成物は、手動式および自動式トランスミッションを含むトランスミッションシステム並びに重い負荷および圧力下で操作されている水圧システムで使用する事もできる。車両クランクケース用途も本発明の組成物を使用して可能である。他の用途には、切断、成形、および機械用流体、焼きなまし流体、変圧器油類などが包含される。本発明の潤滑剤はギア油用途において特別な有用性を有している。

【0192】本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0193】1. 下記の油溶性添加剤成分類：

- マンニヒ塩基無灰分散剤、
 - 金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、並びに
 - 金属を含まないリン-含有および窒素-含有抗摩耗および/または極圧剤
- のそれぞれの1種以上を含んでなる、添加剤濃縮物。

【0194】2. 下記の油溶性添加剤成分類：

- マンニヒ塩基無灰分散剤、

b) 金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、

c) 金属を含まない燐-含有および窒素-含有抗摩耗および/または極圧剤、並びに

d) 油溶性のカルボン酸のアミン塩

のそれぞれの1種以上を含んでなる、添加剤濃縮物。

【0195】3. さらに、少なくとも1種の油溶性のジチオリン酸のトリヒドロカルビルエステルも含んでいる、上記1または2の濃縮物。

【0196】4. さらに、少なくとも1種の油溶性の抗乳剤も含んでいる、上記1-3のいずれかの濃縮物。

【0197】5. さらに、少なくとも1種の油溶性の銅腐食抑制剤も含んでいる、上記1-4のいずれかの濃縮物。

【0198】6. 成分a) が少なくとも1種のホウ素化されたマンニッヒ塩基無灰分散剤を含んでいる、上記1-5のいずれかの濃縮物。

【0199】7. 成分b) が少なくとも1種の硫化されたオレフィンを含んでいる、上記1-6のいずれかの濃縮物。

【0200】8. 成分c) が (i) 少なくとも1種の式

【0201】

【化8】 $(HX^1)(HX^2)(HX^3)PX^4$

(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、独立して、酸素または硫黄原子である) を有する燐もしくはチオ燐酸のモノヒドロカルビルおよび/もしくはジヒドロカルビルエステルのアミン塩、または (ii) 燐チオン酸のヒドロキシ置換されたトリエステルを無機燐酸、酸化燐またはハロゲン化燐と反応させて酸性中間生成物を製造し、そして該酸性中間生成物の少なくとも実質的部分を少なくとも1種のアミンもしくはヒドロキシアミンを用いて中和することにより製造された少なくとも1種の燐-および窒素-含有組成物、または (iii) 少なくとも1種のヒドロキシ置換されたホスフェタンもしくはヒドロキシチオホスフェタンのアミン塩、或いは (i)、

(ii) および (iii) のいずれかの2種または3種全部の組み合わせを含んでいる、上記1-7のいずれかの濃縮物。

【0202】9. その成分d) として少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸のモノ-脂肪族モノアミン塩を1種以上含んでいる、前記項のいずれかの濃縮物。

【0203】10. (1) 成分a) が長鎖炭化水素-置換されたフェノールをホルムアルデヒドおよびポリアルキレンポリアミンと反応させそして生じた縮合生成物をホウ素化することにより製造された少なくとも1種のホウ素化されたマンニッヒ塩基無灰分散剤を含んでおり、

(ii) 成分b) が硫化されたイソブチレンを含んでおり、(iii) 成分c) が少なくとも1種の燐酸および/またはモノチオ燐酸のモノヒドロカルビルおよび/またはジヒドロカルビルエステルのアミン塩を含んでおり、

そして (iv) 濃縮物がその成分d) として少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸のモノ-脂肪族モノアミン塩を1種以上含んでいる、前記項のいずれかの濃縮物。

【0204】11. 成分c) およびd) のアミンが少なくとも1種のターシャリー-アルキル第一級モノアミンであり、そしてここでアミンのアルキル基は少なくとも10個の炭素原子を含有している、上記10の濃縮物。

【0205】12. 少なくとも1種の上記1-11の油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる、油性組成物。

【0206】13. 潤滑粘度の油が鉱物性潤滑油を含んでいる、上記12の組成物。

【0207】14. 潤滑粘度の油がポリ- α -オレフィン合成潤滑油である、上記12の組成物。

【0208】15. 少なくとも1種の上記1-11の油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる油性組成物を、互いに近接して相対的に移動している金属表面用の潤滑剤としての用途を与えるかまたはそれとして使用することによる、互いに近接して相対的に移動している金属表面を潤滑化する方法。

【0209】16. 相対的に移動している金属表面が操作中に機械エネルギーを伝達させる少なくとも2個の相互作用性の金属ギアの表面を含んでいる、上記15の方法。

【0210】17. (i) 潤滑化を必要とする互いに近接している金属機械部品、および (ii) それのための潤滑剤としての少なくとも1種の上記1-11の油溶性添加剤成分を含有している少なくとも1種の潤滑粘度の油を含んでなる、装置。

【0211】18. 装置が操作中に機械エネルギーを伝達させる少なくとも2個の相互作用性の金属ギアの表面を含んでいる、上記17の装置。

【0212】19. 希釈油および少なくとも20重量%の添加剤成分を含んでおり、ここで該添加剤成分が少なくとも1種の油溶性のマンニッヒ塩基無灰分散剤並びに (i) マンニッヒ塩基分散剤中の窒素対硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤中の硫黄の質量比(重量/重量)が約0.0005:1-約0.5:1の範囲であるような割合の少なくとも1種の油溶性の金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、および/または (ii) マンニッヒ塩基分散剤中の窒素対燐-含有抗摩耗および/または極圧剤中の燐の質量比(重量/重量)が約0.005:1-約5:1の範囲であるような割合の少なくとも1種の油溶性の金属を含まない燐-含有抗摩耗および/または極圧剤を含んでいる、添加剤濃縮物。

【0213】20. マンニッヒ塩基無灰分散剤がホウ素化マンニッヒ塩基無灰分散剤を含んで成るか又はホウ素化マンニッヒ塩基無灰分散剤から成り、該組成物は成分

(i) 及び (ii) を含み、マンニッヒ塩基分散剤中の窒素対硫黄含有抗摩耗剤及び／又は極圧剤中の硫黄の質量比（重量／重量）が約0.003：1乃至約0.2：1の範囲にあり、マンニッヒ塩基分散剤中の窒素対金属を含まないリン含有抗摩耗剤及び／又は極圧剤中のリンの質量比（重量／重量）が約0.01：1乃至約2：1の範囲にある、上記19に記載の組成物。

【0214】21. 追加成分類として少なくとも1種の *

* 油溶性のカルボン酸のアミン塩、少なくとも1種の油溶性の抗乳化剤および少なくとも1種の油溶性の銅腐食抑制剤を含んでおり、そして該成分 (ii) として少なくとも1種の油溶性のモノチオ磷酸のジヒドロカルビルエステルのアミン塩および少なくとも1種の油溶性のジチオ磷酸のトリヒドロカルビルエステルを含んでいる、上記19または20の組成物。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 133:06				
137:12				
129:38)				
C 1 0 N 30:04				
30:06				
30:12				
40:04				
40:25				
(72)発明者	ジヨン・フレデリック・シーバース			
	アメリカ合衆国ルイジアナ州70816-2703			
	バトンルージュ・ノースベイヒンコート			
	3551			